

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

HEXAFERRITA DE Sr DO TIPO M DOPADA COM Mn PRODUZIDA VIA O
PROCESSO SOL-GEL PROTEICO

Aluno: Waldson Marcelo dos Santos Silva

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

AGOSTO DE 2015

HEXAFERRITA DE Sr DO TIPO M DOPADA COM Mn PRODUZIDA VIA O
PROCESSO SOL-GEL PROTEICO

por

Waldson Marcelo dos Santos Silva

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-graduação
em Física, NPGFI, da Universidade Federal de
Sergipe, como parte dos requisitos necessários
à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Marcelo Andrade Macêdo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

AGOSTO DE 2015

HEXAFERRITA DE Sr DO TIPO M DOPADA COM Mn PRODUZIDA VIA O
PROCESSO SOL-GEL PROTEICO

Waldson Marcelo dos Santos Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM FÍSICA.

Aprovada por:

Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo, DFI-UFS

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar, DFI-UFS

Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque, DFI-UFS

Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza, DEQ-UFS

Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar, DFI-UFPE

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

AGOSTO DE 2015

A meus pais Sérgio Marcelo e Valdereis Helena.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por estar presente em todos os momentos da minha vida, me dando força, coragem para a realização deste trabalho.

Ao professor Marcelo Andrade Macêdo, pela orientação, incentivo, paciência e imensa dedicação ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Valdereis Helena e Sérgio Marcelo, por sempre me oferecer o melhor com muito amor e carinho.

Aos meus familiares Marcela, titio Heleno, titia Dorinha, titia Guiomar, Leleti por estarem sempre presentes em cada momento da minha vida.

A minha esposa Simone Queiroz por compartilhar comigo esta jornada de estudo a muito tempo.

A minha avó Dezuíte Vascoscelos mesmo não estando presente mais neste plano, mais a sua motivação e alegria estará sempre presente em minha vida.

Ao professor João Maria e o aluno de pós-doutorado Rodolfo do LAMOp (Laboratório de Análises Magnéticas e Optica) da UERN, pela realização das medidas de Mössbauer.

Aos colegas do NPGFI, Leonardo, Cláudia, Nilson, Waldeck, Bruna, Ivens, Buzinaro, Adriano, Augusto, José (Pereira), Cochi, Manacés, Willien, Francivaldo, Pablo, Beijamin, Erinha, Elenilda, pelas contribuições, amizade e discussões ao longo deste trabalho.

À CAPES e FAPITEC, pelo auxílio financeiro que viabilizou a realização deste trabalho.

A todos os funcionários do departamento de física da UFS, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas das nanopartículas em forma de pó das amostras de hexaferrita de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com intervalo de dopagem ($0 < x < 3,5$), sintetizadas através do processador sol-gel proteico, submetidas a tratamentos térmicos de 1000°C por 1h. As análises TG - DTA indicaram que a formação da fase nanocristalina da hexaferrita de estrôncio ocorreu a uma temperatura de calcinação de 1000°C . Estudos feitos das evoluções estruturais e microestruturais das amostras foram realizados por difração de raios X (DRX) e método de refinamento Rietveld. Os difratogramas de raios X, revelaram que todas as amostras apresentaram a formação da fase cristalina da hexaferrita de estrôncio. Dos refinamentos realizados, se observou que os parâmetros de rede não mudaram significativamente com a substituição do manganês. A partir da utilização do método de Williamson-Hall, foi possível separar a microdeformação da rede e os respectivos tamanhos médios dos cristalito. A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), revelou a presença de três bandas principais de absorção no intervalo de frequência de $435 - 535\text{ cm}^{-1}$ e 595 cm^{-1} , indicando que houve a formação da hexaferrita. Adicionalmente, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou que as partículas, apresentaram morfologias arredondadas, irregulares, bastões e plaquetas hexagonais, onde os diâmetros e os comprimentos médios das partículas ficaram dentro do intervalo de 68-204 nm. As investigações de espectroscopias Mössbauer demonstrou, que a substituição dos íons Fe^{3+} por íons de Mn^{3+} ocorreram com maior preferência em alguns sítios cristalográficos da rede. As curvas de $M \times H$ indicaram que todas as amostras apresentaram comportamento ferromagnético a temperatura ambiente. As propriedades magnéticas como: Campo coercitivo, magnetização de saturação, magnetização remanente, razão M_r/M_s e temperatura de Curie, apresentaram valores diferenciados, devido a ocupação preferencial dos íons de Mn^{3+} na rede, à medida que se aumentou o nível de dopagem.

ABSTRACT

He studied at the structural, optical and magnetic nanoparticles in the form of hexaferrite powder samples with doping $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ range ($0 < x < 3,5$), synthesized by the sol-gel process, subjected to heat treatment of 1000°C for 1 h. The analysis TG - DTA indicated that the formation of the nanocrystalline phase of strontium hexaferrite occurred at a calcination temperature of 1000°C . Studies of structural change and microstructure of the samples were performed by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement method. The X-ray diffraction revealed that all samples showed the formation of the crystalline phase of strontium hexaferrite. The refinements made, it was observed that the network parameters have not changed significantly with the substitution of manganese. From the use of the Williamson-Hall method, it was possible to separate the microstrain network and their average sizes of crystallite. The Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR) showed the presence of three major absorption bands in the frequency range $435\text{-}535\text{ cm}^{-1}$ and 595 cm^{-1} , indicating that there was formation of the hexaferrite. In addition, scanning electron microscopy (SEM) showed that the particles had rounded morphology, irregular, rods and hexagonal platelets, the diameters and average lengths of the particles were within the $68\text{-}204\text{ nm}$ range. Investigations of Mössbauer spectroscopy showed that the substitution of Fe^{3+} ions by Mn^{3+} ions occurred more preferably in some crystallographic network sites. The curves $M \times H$ indicated that all samples showed ferromagnetic behavior at room temperature. The magnetic properties such as coercive field, saturation magnetization, remanent magnetization ratio M_r / M_s and the Curie temperature, presented different figures due to preferential occupation of Mn^{3+} network ions, as it increased the level of doping.

EPÍGRAFE

“A ciência é aquilo que aprendemos sobre como não deixar enganar a nós mesmos.”
Richard Feynman.

SUMÁRIO

CAPITULO 1	13
INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	15
1.2 Organização do Trabalho	15
CAPÍTULO 2	16
ASPECTOS TEÓRICOS	16
2.1 Ferritas.....	16
2.2 Modelo Estrutural Para a Hexaferrita do Tipo M	17
2.3 Condutividade Elétrica das Ferritas Hexagonais	19
2.4 Propriedades Magnéticas, Elétricas e Multiferroicas	20
2.4.1 Anisotropia Magnetocristalina	20
2.4.2 Ressonância Ferromagnética.....	21
2.4.3 Propriedades Dielétricas.....	23
2.4.4 Interação de Supertroca nas Hexaferritas do Tipo M.....	25
2.4.5 Interações Hiperfinas.....	25
2.4.6 Ferroeletricidade Induzida por Ordenamento Magnético Espiral	27
2.5 Descrição das rotas utilizadas para obtenção de hexaferritas tipo M.....	28
2.5.1 Hexaferritas de Estrôncio Pura.....	28
2.5.2 Hexaferritas de Estrôncio Substituídas	29
2.5.3 Ferritas Hexagonais de Ba	30
2.5.4 Hexaferritas de Pb	30
2.5.5 Hexaferritas Substituídas por Co-Ti	31
CAPÍTULO 3	33
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.1 Método sol-gel protéico.....	33
3.2 Caracterizações das Nanopartículas Magnéticas.....	35
3.3 Termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG-DTA).....	35
3.4 Difração de Raios X.....	36
3.5 Transformada de Fourier Infravermelho(FTIR).....	38
3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.7 Espectroscopia Mössbauer.....	40
3.8 Magnetômetro SQUID.....	42
3.9 Magnetômetro de amostra vibrante.....	43
CAPÍTULO 4	45
RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Análises Térmicas (DTA-TG) dos Xerogeis Precursores da Hexaferrita $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$	45
4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.3 Morfologia e Tamanhos das Partículas Caracterizadas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48

4.4 Difração de Raios X	52
4.4.1 Investigação da Deformação da Estrutura Cristalina das Nanopartículas da Hexaferrita de Sr	53
4.6 Espectroscopia Mössbauer	64
4.7 Propriedades Magnéticas.....	70
4.7.1 Curva de Histerese Magnética (MxH)	70
4.7.2 Curva Termomagnética (MxT)	77
CAPÍTULO 5	81
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	81
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICE - PUBLICAÇÕES.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Números anuais de artigos publicados sobre hexaferritas.....	13
Figura 2 - Números anuais de artigos publicados especializados por linha de pesquisa sobre as hexaferritas.....	14
Figura 3 - O ordenamento ferrimagnético.....	16
Figura 4 - Ciclo (laço, loop) de histerese de um ferrimagnético típico.....	17
Figura 5 - a) Estrutura cristalina da hexaferrita de estrôncio.....	18
Figura 5 - b) célula unitária com os respectivos sites cristalográficos.....	18
Figura 6 - Vista da secção transversal da hexaferrita de SrM.....	19
Figura 7 - a) Dependência das permeabilidades reais μ' com a frequência para as amostras de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3$ e $1,4$ tratadas a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$	23
Figura 7 - b) Permeabilidades imaginárias μ'' em função da frequência para as amostras de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3$ e $1,4$ tratadas a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$	23
Figura 8 - a) Dependência da permissividade real ϵ' com a frequência para as amostras de $\text{Ba}(\text{ZnTi})_z\text{Fe}_{12-2z}\text{O}_{19}$ sinterizadas a 1000°C	24
Figura 8 - b) Permissividade imaginária ϵ'' em função da frequência aplicada para as amostras de $\text{Ba}(\text{ZnTi})_z\text{Fe}_{12-2z}\text{O}_{19}$ sinterizadas a 1000°C	24
Figura 9 - a) Polarização magneticamente induzida ΔP em um cluster composto de dois íons magnéticos e um íon ligante.....	28
Figura 9 - b) Ilustração da estrutura magnética espiral longitudinal cônica.....	28
Figura 10 - Formação da solução sol pelo processo sol-gel.....	34
Figura 11 - Esquema geral da produção das amostras pelo método sol-gel proteico.....	35
Figura 12 - Esquema da difração de raios X por planos atômicos.....	37
Figura 13 - Etapas realizadas durante uma medida de FTIR.....	39
Figura 14 - Linhas espectrais (ressonates) representando o estado do tipo: a) singlete; b) dublete; c) sexteto, respectivamente.....	42
Figura 15 - Anel supercondutor com duas junções de Josephson.....	43
Figura 16 - Desenho simplificado de um magnetômetro de amostra vibrante.....	44
Figura 17 - Curva de DTA/TG em função da temperatura para a hexaferrita de Sr tipo M pura ($x = 0$).....	46
Figura 18 - Curva de DTA/TG em função da temperatura para a hexaferrita de Sr tipo dopada com $x = 0,28$	47
Figura 19 - Espectro FTIR para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).....	48
Figura 20 - Imagens de MEV das amostras com $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) e (b) para $x = 0$; (c) (d) para $x = 0,10$	50
Figura 21 - Imagens de MEV das amostras com $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) e (b) para $x = 0, 21$; (c) e (d) para $x = 0,28$	51
Figura 22 - Imagens de MEV das amostras com $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) e (b) para $x = 0, 35$	52
Figura 23 - Padrões de difração de raios X para as amostras para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).....	53
Figura 24 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.....	54
Figura 25 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,10$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.....	54
Figura 26 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,21$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.....	55
Figura 27 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,28$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.....	55

Figura 28 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,35$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.....	56
Figura 29 - Gráficos da relação entre $(\beta \cos \theta)/\lambda$ e $(\sin \theta)/\lambda$ para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0$ e $0,10$).....	59
Figura 30 - Gráfico Williamsom-Hall para a amostra $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,21$) calcinadas a 1000°C	60
Figura 31 - Gráfico Williamsom-Hall para a amostra $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,28$) calcinadas a 1000°C	61
Figura 32 - Gráfico Williamsom-Hall para a amostra $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,35$) calcinadas a 1000°C	62
Figura 33 - Espectro Mössbauer das nanopartículas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0$	64
Figura 34 - Espectro Mössbauer das nanopartículas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,10$; (b) $x = 0,21$; (c) $x = 0,28$ e (d) $x = 0,35$	66
Figura 35 - Campo Hiperfino em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).....	68
Figura 36 - Deslocamento quadripolar elétrico em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).....	69
Figura 37 - Deslocamento isomérico em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).....	70
Figura 38 - Curva da magnetização em função do campo magnético aplicado com um campo máximo de 70 kOe a temperatura ambiente para a amostra para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) $x = 0$ e (b) $x = 0,10$	72
Figura 39 - Curva da magnetização em função do campo magnético aplicado com um campo máximo de 70 kOe a temperatura ambiente para a amostra para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (c) $x = 0,21$; (d) $x = 0,28$ e $x = 0,35$	73
Figura 40 - Curva da magnetização remanente M_r e campo coercitivo em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).....	74
Figura 41 - Curva da magnetização de saturação M_s e razão M_r/M_s em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).....	77
Figura 42 - Curva da magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,21$ e (d) $x = 0,28$ com campo de 500 Oe	79
Figura 43 - Curva da temperatura de transição magnética (T_c) em função da substituição de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21$ e $0,28$).....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do espectro Mössbauer: campo hiperfino (H _{hf}), δ deslocamento isomérico nuclear e Δ deslocamento quadripolar elétrico, para vários sítios cristalográficos das amostras de hexaferritas de BaFe _{12-x} Co _x Si _x O ₁₉ tratadas a 1000° C/2h.....	26
Tabela 2 - Valores dos dados magnéticos obtidos a partir da difração de nêutrons para os monocristais de BaCo _x Ti _x Fe _{12-x} O ₁₉	32
Tabela 3 - Parametros de rede a, b, e c (em Å); volume (V) (em Å ³); tamanho médio dos cristalitos obtido dos resultados de DRX <DXRD> (em nm) and microdeformação (ϵ) of SrFe _{12-x} Mn _x O ₁₉ (x = 0.0 e 0.10).....	57
Tabela 4 - Comprimentos de ligação das amostras de SrFe _{12-x} Mn _x O ₁₉ (x = 0 e 0.10), obtido a partir do refinamento de Rietveld.....	63
Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer das amostras SrFe _{12-x} Mn _x O ₁₉ (x = 0, 0,10, 0,21, 0,28 e 0,35).....	65
Tabela 6 - Propriedades magnéticas das amostras de hexaferrita tipo M de Sr (x = 0, 0,10, 0,21, 0,28 e 0,35), produzidas a 1000o C por 1 hora.....	77

Atualmente, os materiais magnéticos desempenham um papel muito importante nas aplicações tecnológicas, esta evolução é devido a uma melhor compreensão dos fenômenos magnéticos juntamente com a descoberta e desenvolvimento de rotas para a produção de novos materiais. Dentre estes materiais podemos destacar as hexaferritas, termo comumente usado para descrever as ferritas com estruturas hexagonais, que são pertencente a classe de óxidos magnéticos, que contém o ferro como o seu componente principal. As ferritas podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura cristalina e comportamento magnético como do tipo M, Y, X, Z e W. Devido as diferenciadas características e ao baixo custo de produção estes materiais podem ser usados em diversas aplicações. A Figura 1, mostra um extensivo número de artigos que foram publicados sobre as diversas classes de hexaferritas desde os anos 50 quando foi descoberta nos laboratórios de pesquisa de empresa Holandesa Philips até 2011, estas publicações continuam crescendo até a atualidade (PULLAR, 2012).

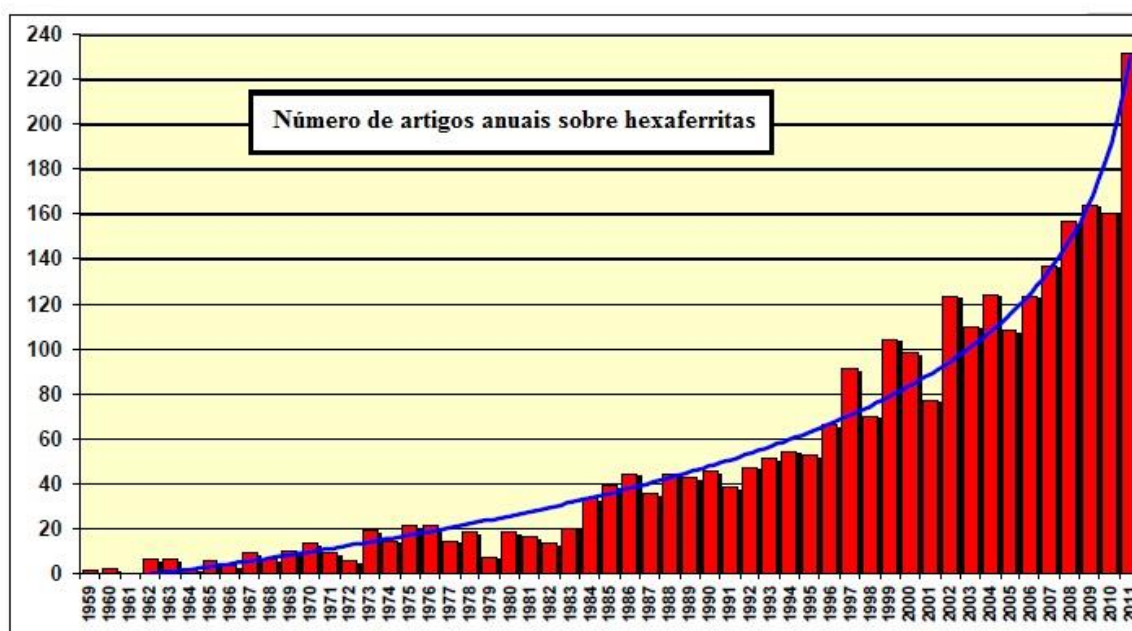


Figura 1 - Números anuais de artigos publicados sobre hexaferritas de 1959 – 2011 (PULLAR, 2012).

Estes materiais se tornaram muito importante comercialmente e tecnologicamente. Dentre estes materiais, pode-se citar a hexaferrita de bário, que representa boa parte dos

materiais magnéticos fabricado no mundo, devido as inúmeras aplicações. A Figura 2 (PULLAR, 2012) mostra o número de artigos anuais publicados por linha de pesquisa desde 1975, exibindo as variadas classes de materiais produzidos, tendo grande importância em várias aplicações tecnológicas, como por exemplo: a gravação magnética, dispositivos utilizados em microondas (isoladores, circuladores e filtros de granada de ferro e ítrio “YIG”), e em aplicações mais exóticas como em dispositivos e componentes eletrônicos que operam em altas frequências (da ordem de GHz), conversor de DC/AC (chips indutores de multicamadas), materiais multiferróicos, fibras e filmes finos orientados. Todas estas aplicações estão intimamente relacionadas com as interações físicas como: a configuração eletrônica dos íons, interações das cargas dos íons com as cargas da rede cristalina (campo cristalino), interações elétron - elétron, elétron - núcleo e por último o acoplamento spin - órbita. Estes tipos de interações podem influenciar de forma significativa nas propriedades estruturais, magnéticas e elétricas dos materiais (ZHIYONG *et al.*, 2013).

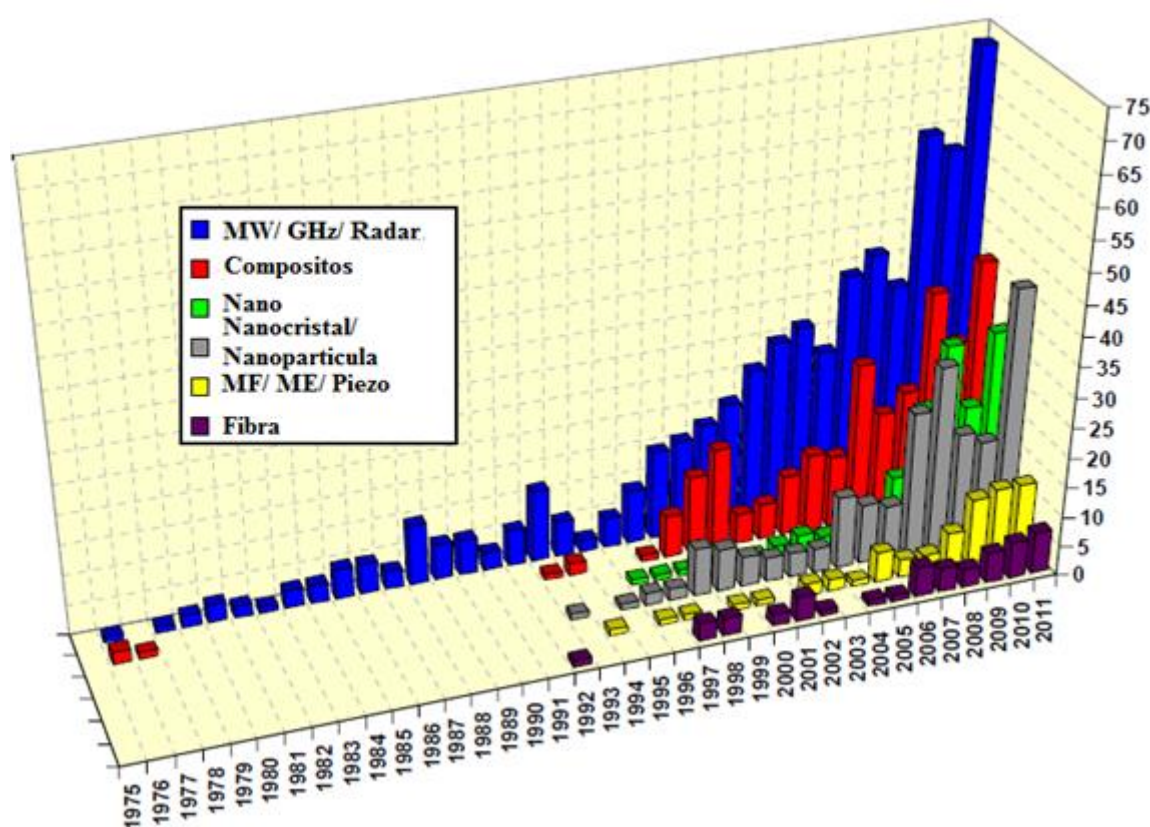


Figura 2 - Números anuais de artigos publicados especializados por linha de pesquisa sobre as hexaferritas desde 1975 (PULLAR, 2012).

Portanto, em virtude dos vários tipos de aplicações, como discutido anteriormente, foi interessante estudar e entender a influência dos parâmetros experimentais (rota e temperatura de produção) que modifiquem as propriedades magnéticas e estruturais das ferritas de estrôncio tipo M pura e substituídas por íons de manganês através de uma nova rota eficiente e de baixo custo na produção. Seguindo a linha de trabalho do grupo de magnetismo do NPGFI da UFS sobre coordenação do professor Marcelo Mâcedo que tem explorado juntamente com os orientandos a possibilidade de preparar novas cerâmicas via o processo sol-gel proteico.

1.1 Objetivos

Neste trabalho foram estudadas a influência da concentração do íon dopante de Mn^{3+} nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e magnéticas de nanopartículas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ sintetizadas pelo método sol-gel proteico.

Este trabalho teve como foco o conhecimento sobre os seguintes aspectos: (i) caracterização e análises dos resultados obtidos das nanopartículas puras e substituídas devido ao efeito do íon dopante; (ii) uma melhor compreensão dos fenômenos físicos presentes nesses sistemas.

1.2 Organização do Trabalho

Este trabalho está organizado da seguinte forma: No capítulo 2 foi feita uma revisão geral dos conceitos básicos sobre as hexaferritas do tipo M, apresentando também a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas, elétricas e multiferróicas. Descrevendo de forma sucinta alguns trabalhos publicados sobre as hexaferritas do tipo M obtidas por outras sínteses, mostrando suas implicações nas propriedades físicas. No capítulo 3 é descrita a metodologia usada para preparar e caracterizar os pós cerâmicos. No capítulo 4 foram apresentados os principais resultados e discussões. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas.

Neste capítulo serão apresentados uma breve revisão sobre o ordenamento ferrimagnético das ferritas, os modelos teóricos e alguns resultados encontrados na literatura referentes às hexaferritas do tipo M.

2.1 Ferritas

As ferritas são materiais que exibem um ordenamento magnético do tipo ferrimagnético. Este tipo de ordenamento é constituído por duas subredes ferromagnéticas antiparalelas não equivalente. Esta diferença apresentada entre as duas subredes magnética antiparalela da origem a um momento magnético resultante não nulo, conforme apresentado na Figura 3. A origem deste momento resultante não nulo, é devida a formação de subredes com diferentes espécies magnéticas (JENSEN, 1991).

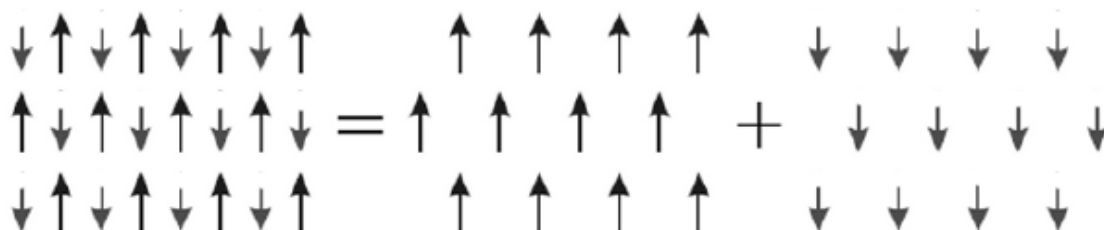


Figura 3 - O ordenamento ferrimagnético é equivalente à combinação de duas subredes ferromagnéticas. As setas representam os momentos magnéticos associados aos íons da rede. A direção para os momentos magnéticos no sentido ascendente são chamados de *spin-up*, e para os momentos descendente de *spin-down*, (CULLITY, 2009).

Os materiais ferrimagnéticos apresentam uma curva de histerese magnética semelhante ao dos materiais ferromagnéticos (Figura 4). Essa interessante propriedade, torna o material ferrimagnético um ótimo candidato usado em várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, ímãs permanente (REZENDE, 2004).

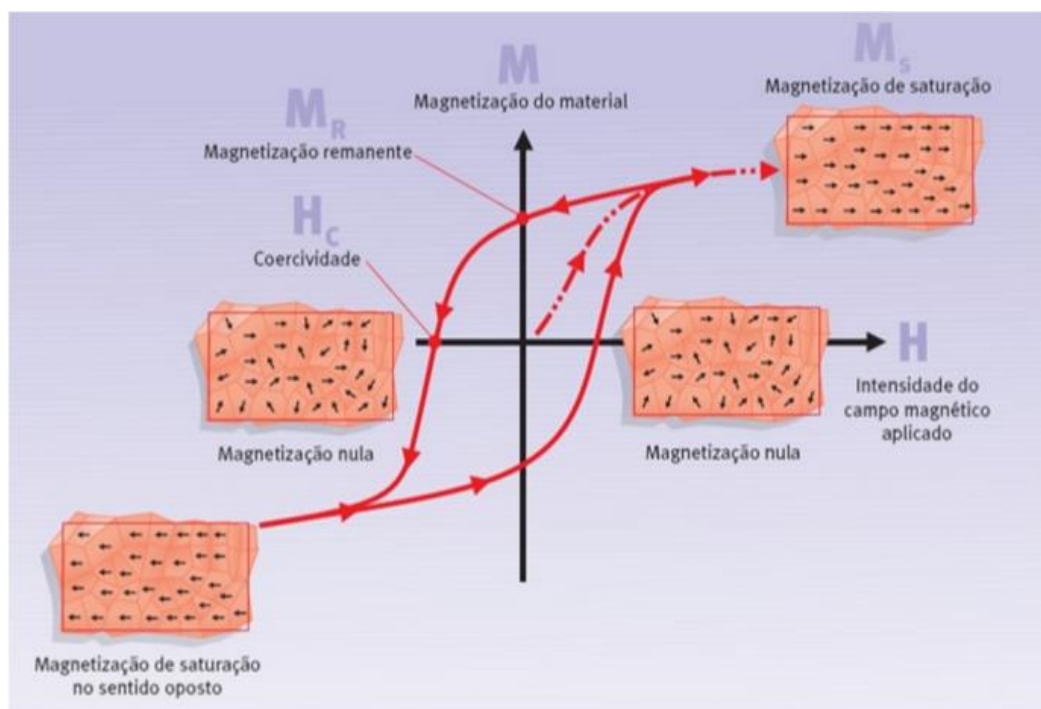


Figura 4 - Ciclo (laço, loop) de histerese de um ferrimagnético típico. As abreviações representam as grandezas magnéticas: M_r magnetização remanente (valor de M , quando a intensidade do campo magnético externo aplicado é nulo, $H = 0$); H_c coercividade (campo H necessário para magnetizar ou desmagnetizar o material); M_s magnetização de saturação (a maioria dos domínios magnéticos se orientam com a aplicação do campo externo) (ALPHAMAG, 2015).

2.2 Modelo estrutural para a hexaferrita do tipo M

Devido às grandes dimensões da célula unitária e da sua complexidade estrutural (PULLAR; TAYLOR; BHATTACHARYA, 2002), a representação da estrutura cristalina corresponde a duas unidades de fórmula ou molécula caracterizada pelo grupo espacial $P6_3/mmc$. Como pode ser visto na Figura 5, os íons de oxigênio O^{2-} formam uma rede fechada de empacotamento hexagonal, para cada cinco camadas de oxigênio, um íon O^{2-} é substituído por um íon Sr^{2+} , onde as cinco camadas de oxigênio formam uma molécula e duas moléculas formam a célula unitária.

A célula unitária da hexaferrita de $SrFe_{12}O_{19}$ é construída, a partir de uma repetição periódica dos blocos SRS^*R^* empilhados (BSOUL *et al.*, 2013), em que o bloco cúbico S apresenta a estrutura do espinélio e o bloco hexagonal R contem um íon Sr^{2+} , os blocos S^* e R^* apresentam uma simetria axial de 180° ao redor do eixo c hexagonal, como ilustrado na Figura 5 a. A Figura 5 b mostra que os íons Fe^{3+} ocupam posições intersticiais em cinco diferentes

sítios cristalográficos: os três sítios 12k, 4f₂ e 2a apresentam uma forma octaédrica, o sítio 4f₁, cuja vizinhança é formada por átomos de oxigênio, se dispõe numa geometria estrutural tetraédrica, e por fim o sítio 2b, onde a vizinhança dos íons Fe³⁺ é formada por cinco átomos de oxigênios distribuídos nas extremidades de uma bipirâmide, com base triangular hexaédrica.

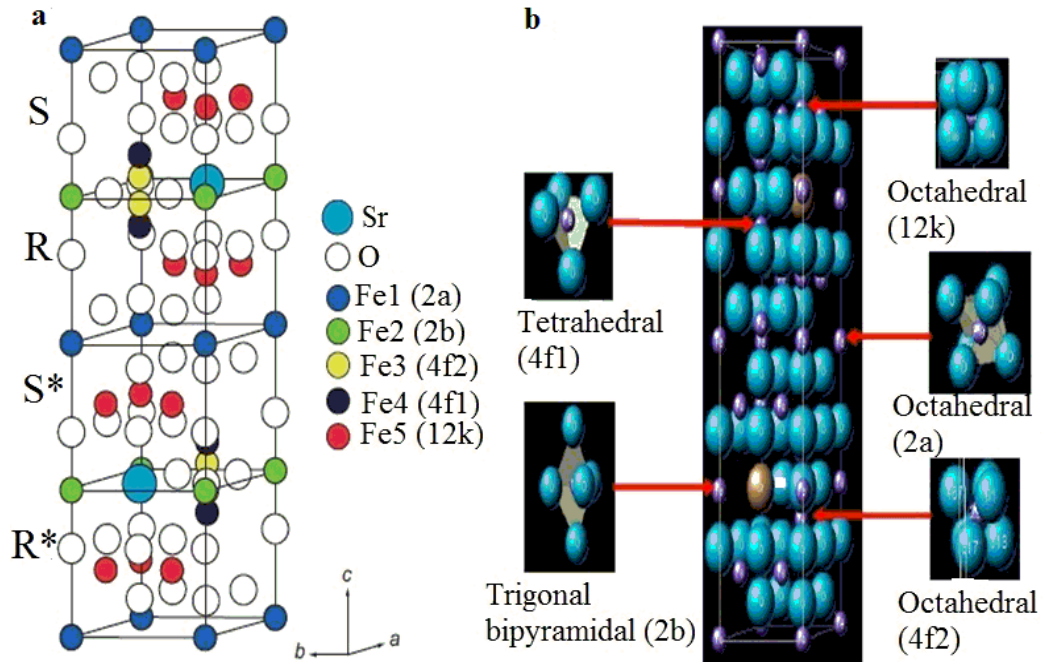


Figura 5 - a) Estrutura cristalina da hexaferrita de estrôncio exibindo o empilhamento dos blocos SRS*R*, b) célula unitária com os respectivos sítios cristalográficos ocupados pelos íons Fe³⁺ (PULLAR, 2012).

Os momentos magnéticos associados aos íons Fe³⁺ se distribuem entre os blocos S e R de acordo com a Figura 6 da seguinte maneira: o bloco S contém quatro íons Fe³⁺ nos sítios octaédricos com *spin-up* e dois íons de Fe³⁺ com *spin-down* no sítio tetraédrico. O bloco R apresenta três íons Fe³⁺ com *spin-up* no sítio octaédrico e dois íons de Fe³⁺ com *spin-down* no sítio tetraédrico e um íon Fe³⁺ com *spin-up* proveniente do sítio bipiramidal. Para a hexaferrita de estrôncio do tipo M a contribuição do momento magnético total, é dada pela soma dos momentos pertencentes aos blocos S + R, podendo ser escrita na forma conforme Pullar, (2012, p. 96).

$$\text{SrM} = 4\uparrow \text{ momentos pertencente aos sítios octaédricos} + 2\downarrow \text{ momentos pertencente aos sítios tetraédricos} + 3\uparrow \text{ momentos pertencente aos sítios octaédricos} + 2\downarrow \text{ momentos pertencente aos sítios tetraédricos} + 1\uparrow \text{ pertencente ao sítio bipiramidal trigonal} = 8\uparrow + 4\downarrow = 4\uparrow.$$

Devido ao íon Fe^{3+} apresentar um momento magnético de $5\mu_B$, o momento total calculado por fórmula unitária para a hexaferrita de bário tipo M, é de $4\uparrow \times 5\mu_B = 20\mu_B$. E este valor pode variar para outras ferritas hexagonais, como a SrM que apresenta um momento total de $20.6\mu_B$, estes valores dependem da rota utilizada, temperatura de produção e da quantidade de dopagem, fazendo com que os íons ocupem diferentes sítios cristalográficos (TAKANORI; NOBUYOSHI, 2013).

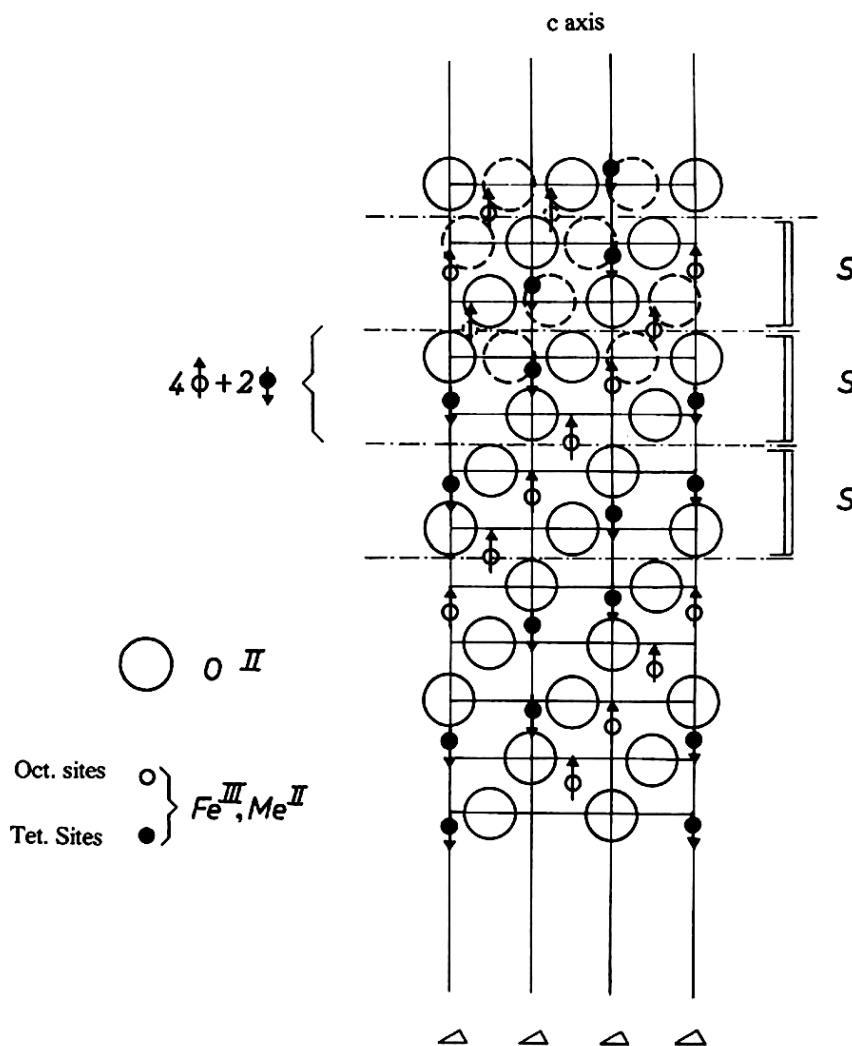


Figura 6 - Vista da secção transversal da hexaferrita de SrM, os flechas indicam as orientações dos momentos magnético em cada bloco (PULLAR, 2012).

2.3 Condutividade elétrica das ferritas hexagonais

As ferritas hexagonais são materiais que apresentam alta resistividade elétrica devido a uma separação interfacial existente entre os grãos e os contornos de grãos altamente resistentes. esta separação leva a o surgimento de uma polarização das cargas, o qual reduz a condutividade

elétrica. Conforme a literatura existem dois mecanismo de condução: a condução do tipo-n (elétrons) e a condução do tipo-p (buracos). Por exemplo, se um cátion for substituído por outro que procure o menor nível de valência então a condução do tipo-p pode ocorrer, porém se o cátion prefere altas valências então resultará numa condução do tipo-n. No caso das hexaferritas o excesso de ferro ou deficiência do oxigênio, favorece a formação de íons de Fe^{2+} na matriz resultando numa condução do tipo-n enquanto que a deficiência em ferro resulta numa condução do tipo-p, o qual é muito difícil de ocorre nas hexaferritas conforme Pullar (2012) van Uitert (1956).

Na ferrita hexagonal onde o ferro é substituído por cobalto, a tendência do íon de Fe^{3+} mudar para Fe^{2+} é realizada através da seguinte equação: $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$. De forma similar, a substituição do Fe por Mn é muito interessante devido aos vários estados de valência que o íons de manganês apresenta (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , ..., Mn^{7+}). Para o caso do Mn com estado de valência 3+ é observado um aumento na resistividade elétrica, aumento esse, atribuído a formação do par $\text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$, onde esse par localizado entre os íons magnéticos impede que os elétrons saiam dos íons Fe^{2+} para outros íons de ferro com valências Fe^{3+} , Fe^{4+} e Fe^{6+} (PULLAR; IGOR; BHATTACHARYA, 2012).

Para o caso da hexaferrita de Ba do tipo M pura é observado o valor de $2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ na condutividade elétrica, sendo que este valor foi reduzido com a substituição dos íons de ($\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$) por íons Fe^{3+} na amostra de $\text{BaCo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$, a inserção desses íons diminuiu o valor da condutividade elétrica para $7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (PULLAR, 2012).

2.4 Propriedades magnéticas, elétricas e multiferroicas

2.4.1 Anisotropia magnetocristalina

As ferritas do tipo M sofrem uma perturbação na rede (hexagonal) devido a substituição de um íon metálico 2+ com um grande raio iônico sendo geralmente o Ba^{2+} , Sr^{2+} ou Pb^{2+} por um íon de O^{2-} em sítios aleatórios da rede, esta substituição é responsável pela anisotropia magnetocristalina (BUSCHOW, 1993). A maior parte das hexaferritas do tipo M (em fases monocristalina) apresentam um eixo de fácil magnetização situada na direção do eixo *c*, dessa forma os momentos magnéticos das amostras de $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ irão se alinhar paralelamente ao eixo *c* com a aplicação de um campo externo. Este alinhamento é então chamado de anisotropia magnética uniaxial ao longo do eixo *c*, dessa forma o vetor

magnetização só poderá girar em uma direção preferencial de menor energia ou eixo fácil para um eixo menos favorável de maior energia à custa de uma alta energia de anisotropia (BUSCHOW, 2003).

Devido a orbita dos íons de ferro em particular os íons pertencente ao sítio 2b, a direção dessa magnetização espontânea é expressa em coordenadas polares θ e φ com respeito ao eixo cristalino. Assumindo que o eixo z seja o eixo cristalino, então a energia anisotrópica cristalina total E_k por unidade de volume é dada por (CULLITY, 2009):

$$E_k = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots, \quad (2.1)$$

A energia associada a este fenômeno é caracterizado pela constante anisotrópica K_1 . As constantes de ordens superiores (K_2 e K_3) não são em primeira aproximação, importante para as ferritas uniaxiais. A hexaferrita de estrôncio apresenta um maior valor para a constante anisotrópica K_1 , a temperatura ambiente, em relação a outras hexaferritas do tipo M. A ordem dos valores se dá da seguinte forma $\text{SrM} > \text{BaM} > \text{PbM}$, estes valores tornam estas ferritas hexagonais materiais magneticamente duros adequado para ímãs permanentes (WEI; SHEN; SONG, 2011).

A maioria das ferritas hexagonais substituídas por cobalto, a direção do vetor magnetização pode girar dentro do plano basal (plano perpendicular ao eixo-c) ou em forma de cone com um ângulo $\theta \ll 90^\circ$ em relação ao eixo c, como é o caso das hexaferritas do tipo Y, Z, W, X e U, pois está característica da mudança do vetor magnetização é atribuída ao íon de Co^{2+} tornado estas hexaferritas materiais magnéticos moles.

2.4.2 Ressonância ferromagnética

O efeito da ressonância ferromagnética é causado pelo movimento das paredes de domínios ou da rotação dos domínios magnéticos quando uma onda eletromagnética penetra num meio magnético como, por exemplo, uma hexaferrita de (Ba ou Sr) tipo M. Esta interação com os momentos microscópicos gera perdas devido aos amortecimentos das vibrações dos dipolos, tendo como resultado uma permeabilidade magnética efetiva μ_{eff} , que pode ser escrita na forma complexa (RALPH, 2008):

$$\mu_{eff} = \mu' - i\mu'', \quad (2.2)$$

Onde μ' descreve a parte real da permeabilidade e μ'' é a parte imaginária estando relacionado aos processos dissipativos ou perdas magnéticas relacionadas às correntes de Foucault.

A presença da interação entre onda eletromagnética oscilante e domínios magnéticos, faz com que a permeabilidade efetiva μ_{eff} , cresça bruscamente passando por um valor máximo de frequência, resultando num valor de frequência de ressonância igual ou muito próximo da frequência giromagnética, também conhecida como frequência de relaxação do spin, o qual é definido pela expressão:

$$f_g = \frac{\gamma M_s}{\mu_i}, \quad (2.3)$$

Onde γ é o fator giromagnético, M_s é a magnetização de saturação e μ_i a permeabilidade inicial. Esta equação é válida para todos os materiais ferro e ferrimagnéticos tais como as ferritas hexagonais do tipo M e para todas as hexaferritas do tipo Y, Z, W, X e U chamadas de ferroxplana em virtude da entrada dos íons Co^{2+} na rede. A adição dos íons Co^{2+} na matriz magnética faz com que os momentos magnéticos possam girar dentro do plano basal ou em forma de cone.

Dessa forma, as precessões dos spins se tornam mais difícil, levando a uma diminuição da constante giromagnética e então mudando a ordem de grandeza da frequência de ressonância para valores mais elevados. De acordo com WENJIE *et al.*, 2012, a frequência de ressonância ferromagnética, será expressa pela seguinte relação:

$$2\pi f_{res} = \gamma \sqrt{H_\theta H_\phi}, \quad (2.4)$$

A equação 2.4 mostra que a ressonância ferromagnética, é função dos campos anisotrópicos H_θ e H_ϕ , os quais estão intimamente relacionados as constantes anisotrópicas K_1 , K_2 (H_θ) e K_3 (H_ϕ). A Figura 7 mostra a dependência da permeabilidade complexa com a frequência aplicada, para as amostras de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ substituídas por Co – Ti com ($x = 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3$ e $1,4$) tratadas a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$, segundo Changsheng *et al.*, (2002). Pode-se ver na Figura 7 a, que a curva da permeabilidade real μ' em função da frequência aplicada, apresentou um valor máximo quando a ressonância ferromagnética (RFM) assumiu um valor mínimo em torno de 330 MHz para a amostra com uma substituição de $x = 1,0$, mostrando também que para as cerâmicas preparadas com qualquer desvio na substituição entre $0,9 \leq x \leq 1,4$, a RFM apresentou um deslocamento para valores maiores (regiões de hiper frequências), enquanto que a permeabilidade real μ' diminuiu.

A permeabilidade imaginária μ'' em função da frequência não apresentou nenhuma mudança com os altos valores de frequências aplicadas, se mantendo praticamente constante para todas as amostras substituídas. Dessa forma concluí-se que a mudança na RFM teve uma íntima relação com a quantidade dos íons de Co^{2+} e Ti^{4+} substituídos, devido a mudança na anisotropia magnetocristalina ou seja dos campos anisotrópicos H_θ e H_ϕ das amostras estudadas (Figura 7 b).

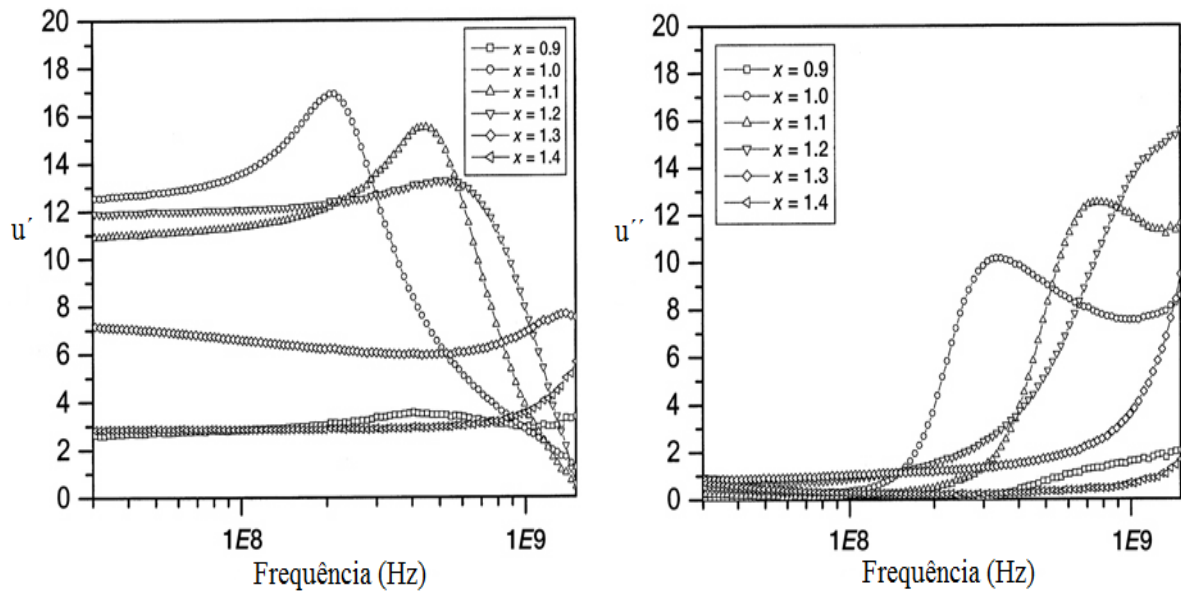


Figura 7 - a) Dependência das permeabilidades reais μ' com a frequência, b) permeabilidades imaginárias μ'' em função da a frequência aplicada para as amostras de BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉, com x = 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3 e 1,4 tratadas a 1000°C/5h (Changsheng *et al.*,2002).

2.4.3 Propriedades Dielétricas

Assim como as propriedades magnéticas são importantes para as aplicações em altas frequências, as características elétricas tais como: alta resistividade, permissividade e constante dielétrica, são propriedades físicas que as ferritas hexagonais exibem devido a uma uniformidade na propagação do fluxo elétrico por todo o material. Geralmente estas propriedades devem assumir valores altos ou constantes em altas frequências, os quais são largamente utilizados como *chips* indutores com estrutura de multicamadas (MURATA, 2013). Na seção anterior, foi mencionado que a permeabilidade magnética foi descrita como sendo uma grandeza complexa, de forma semelhante podemos reescrever a permissividade elétrica. O surgimento dessa permissividade complexa, é devido ao aparecimento de uma polarização

dielétrica intrínseca proveniente dos dipolos elétricos induzidos pelos íons metálicos e de oxigênio que formam a estrutura cristalina (VALDIRENE *et al.*, 2009).

A Figura 8 mostra a dependência da permissividade efetiva em função da frequência aplicada para as amostras de $\text{Ba}(\text{ZnTi})_z\text{Fe}_{12-2z}\text{O}_{19}$ substituídas por Zn-Ti com ($z = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$) calcinadas a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ conforme Zhang *et al.*, (2002). Os valores das permissividades reais ϵ' são proporcionais ao nível de substituição de Zn - Ti, como por exemplo as amostras com $z = 0,6, 0,8$ e $1,0$, apresentando também uma variação insignificante com a frequência aplicada (Figura 8a). A Figura 8b, mostra que as curvas da permeabilidade imaginária ϵ'' em função da frequência exibem um pequeno pico entre 4 – 5 GHz para as cerâmicas das hexaferritas de bário tipo M com $z = 0,8$ e $1,0$ substituídas por Zn – Ti. Essas propriedades dielétricas devem-se à características intrínsecas das cerâmicas tais como a polarização dos dipolos elétricos induzidos e a polarização interfacial. A junção dessas polarizações resultam em uma estrutura heterogênea composta por grãos de baixa condutividade separados por contornos de grãos altamente resistentes. As propriedades intrínsecas estão ligadas aos íons de Fe^{2+} , onde a presença dos mesmos depende do método de preparação, dopagem e principalmente do processo de produção das amostras em altas temperaturas.

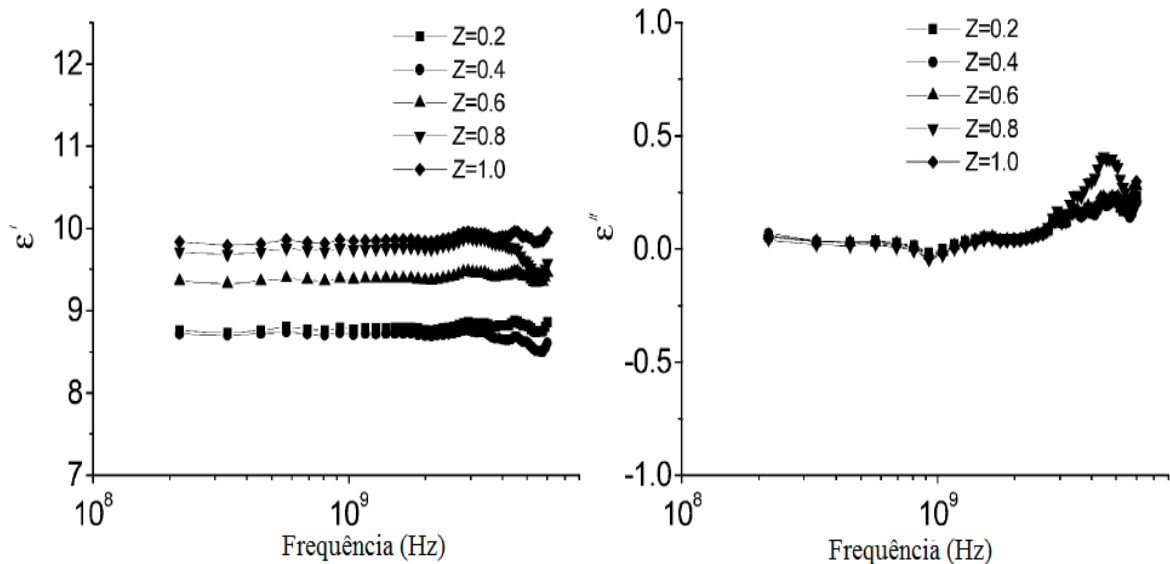


Figura 8 – a) Dependência da permissividade real ϵ' com a frequência, b) permissividade imaginária ϵ'' em função da frequência aplicada para as amostras de $\text{Ba}(\text{ZnTi})_z\text{Fe}_{12-2z}\text{O}_{19}$ sinterizadas a 1000°C (Zhang *et al.*, 2002).

2.4.4 Interação de super troca nas hexaferritas do tipo M

As hexaferritas são óxidos ferrimagnéticos, tendo a interação de super troca como uma interação mediadora indireta entre os momentos magnéticos de dois íons magnéticos não adjacentes, mediada pelos íons não magnéticos de oxigênio da seguinte forma ($\text{Me}_1 - \text{O} - \text{Me}_2$). A magnitude da interação de super troca depende de forma geral, da distância entre os íons magnéticos e não magnéticos, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais e do ângulo de ligação formado entre os orbitais semi preenchidos (WHITE, 2006).

A interação entre os íons magnéticos e os íons de oxigênio, como por exemplo, $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$, formando um ângulo de 180° é relativamente forte e favorece uma ordem antiferromagnética. Já para a interação formando um ângulo de 90° entre os íons de ferro e oxigênio, é relativamente fraca, favorecendo uma configuração energética em que os spins dos íons magnéticos se ordenem paralelamente, ou seja, um acoplamento ferromagnético. Sendo que o grau de superposição da função de onda dos orbitais e do ângulo de ligação formado entre eles cai rapidamente com o aumento da distância entre os íons magnéticos e de oxigênio (BLUNDEL, 2007).

2.4.5 Interações hiperfinas

A interação entre os momentos magnéticos dos elétrons com o campo magnético do núcleo é chamada de interação hiperfina. Nos materiais magnéticos a principal interação hiperfina é de origem magnética. Observa-se experimentalmente que as interações hiperfinas são muito mais fracas do que as interações de troca ou as do momento iônico com o campo cristalino. Estas últimas por sua vez, são muito mais fracas do que as interações de acoplamento spin-orbita. Abaixo é ilustrada a hamiltoniana dessas interações em ordem decrescente (para o caso das terras raras) (GUIMARÃES, 2009):

$$H_{LS} \gg H_{TR} + H_{cc} \gg H_{hf} \quad (2.5)$$

Onde os termos das hamiltonianas acima são: H_{LS} descreve o acoplamento spin-orbita, H_{TR} interação de troca, H_{cc} campo cristalino e H_{hf} campo hiperfino.

Nos materiais ordenados magneticamente como as ferritas hexagonais, os núcleos atômicos estão sob a ação de campos magnéticos estáticos locais com valores proporcionais à magnetização espontânea da sub-rede na qual estão situados os íons magnéticos, estes campos se originam essencialmente das interações hiperfinas. Uma excelente técnica para analisarmos

as interações hiperfinas em materiais magnéticos é a espectroscopia Mössbauer, de acordo com Takeuchi, (2010). Pode-se obter informações do deslocamento isomérico nuclear, deslocamento quadripolar elétrico e campo hiperfino.

Solovyova *et al.*, (2013) realizaram medidas Mössbauer a temperatura ambiente nas amostras da hexaferrita de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19}$ substituídas por Co – Si com $x = 0, 0,1$ e $0,3$, tratadas a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, conforme listado na tabela 1. Os resultados permitem estimar os valores dos parâmetros hiperfinos dos íons Fe^{3+} na configuração *high-spin* nos sítios cristalográficos octaédricos (12k, 4f₂ e 2a), tetraédrico (4f₁) e bipiramidal trigonal (2b). Na Tabela 1 pode-se observar que o campo hiperfino (H_{hf}) e o deslocamento isomérico nuclear δ não apresentaram mudanças com o aumento no grau de dopagem de Co – Si indicando que a configuração da nuvem eletrônica esfericamente simétrica do orbital 3d⁵ do íon Fe^{3+} permaneceu inalterada com a substituição heterovalente $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Si}^{4+}$. Dessa forma, o aumento na dinâmica do deslocamento quadripolar elétrico (Δ) é observado com o aumento da dopagem nos sítios 4f₁ e 2b, e apresentando uma diminuição nos sítios 4f₂ e 2a. Este aumento no sítio 4f₁ pode ser associado com uma distorção na rede tetraédrica formada pelos oxigênios devido a substituição dos íons Si^{4+} e Co^{2+} por íons Fe^{3+} . Analogamente, os altos valores do Δ para os sítios 2b são atribuídos a uma forte quebra de simetria na rede bipiramidal trigonal formado pelos oxigênios.

Tabela 1 - Parâmetros do espectro Mössbauer: campo hiperfino (H_{hf}), δ deslocamento isomérico nuclear e Δ deslocamento quadripolar elétrico, para vários sítios cristalográficos das amostras de hexaferritas de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19}$ tratadas a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, (SOLOVYOVA *et al.*, 2013).

Interações Hiperfinas	Amostras	Fe^{3+} (12k)	Fe^{3+} (4f₁)	Fe^{3+} (4f₂)	Fe^{3+} (2a)	Fe^{3+} (2b)
1 H_{hf} (kOe)	x = 0	416	487	512	509	404
	x = 0.1	417	489	514	511	403
	x = 0.3	417	487	513	513	403
2 δ (mm/s)	x = 0	0.37	0.29	0.45	0.30	0.28
	x = 0.1	0.35	0.28	0.47	0.30	0.29
	x = 0.3	0.37	0.29	0.50	0.31	0.30
3 Δ (mm/s)	x = 0	0.40	0.16	0.18	0.07	2.12
	x = 0.1	0.41	0.19	0.07	0.02	2.18
	x = 0.3	0.41	0.21	0.02	0.02	2.19

2.4.6 Ferroeletricidade induzida por ordenamento magnético espiral

O controle mútuo da magnetização e da polarização criado pelos campos magnéticos e elétricos são uma das grandes mudanças na física da matéria condensada, sendo que suas aplicações são realizadas pelos materiais multiferróicos, os quais exibem um acoplamento magnetoelétrico próprio atribuído a uma ordem magnética espiral (ímãs com estados cônicos). O modelo teórico adotado para o mecanismo microscópico que liga a polarização ferroelétrica com o magnetismo de acordo com Kimura, (2011) é expresso da seguinte forma:

$$\Delta \mathbf{P}_{r+\frac{e}{2}} = P^{ms}(\mathbf{m}_r \cdot \mathbf{m}_{r+e})\mathbf{e} + P^{sp}\mathbf{e} \times (\mathbf{m}_r \times \mathbf{m}_{r+e}) + P^{orb}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_r)\mathbf{m}_r - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_{r+e})\mathbf{m}_{r+e}, \quad (2.6)$$

em que \mathbf{m}_r e \mathbf{m}_{r+e} denotam os momentos magnéticos nos sítios \mathbf{r} e $\mathbf{r} + \mathbf{e}$, o primeiro termo da Equação (2.6) é referente às deformações na rede que são induzidas pela mudança de ligação, chamada de magnetostricção por interação de troca direta. O segundo termo é atribuído a corrente de spin ou mecanismo inverso de Dzyaloshinskii - Moriya, onde a polarização elétrica é atribuída a uma estrutura magnética espiral não colinear chamada de helicidade do spin, e por fim o terceiro termo é atribuído à variação da hibridização existente entre os orbitais d - p com a interação spin - orbita, o qual pode ser uma fonte de ferroeletricidade em alguns cristais com baixa simetria, apresentando também uma ordem magnética não colinear.

A Figura 9a mostra a polarização magneticamente induzida $\Delta \mathbf{P}$ em um cluster composto de dois íons magnéticos e um íon ligante, mostrando que os dois últimos termos da Equação 2.6 acoplam a polarização elétrica com os ordenamentos magnéticos espirais não colineares, sendo que qualquer mudança na ordem magnética espiral implica que a polarização elétrica também mude perpendicularmente à velocidade e à direção dos spins. A Figura 9b, representa o fluxo dos momentos magnéticos mutuamente inclinados em precessão, também chamada de corrente de spins, na qual o eixo de precessão dos spins faz um cone paralelo ao vetor modulação magnética \mathbf{Q} .

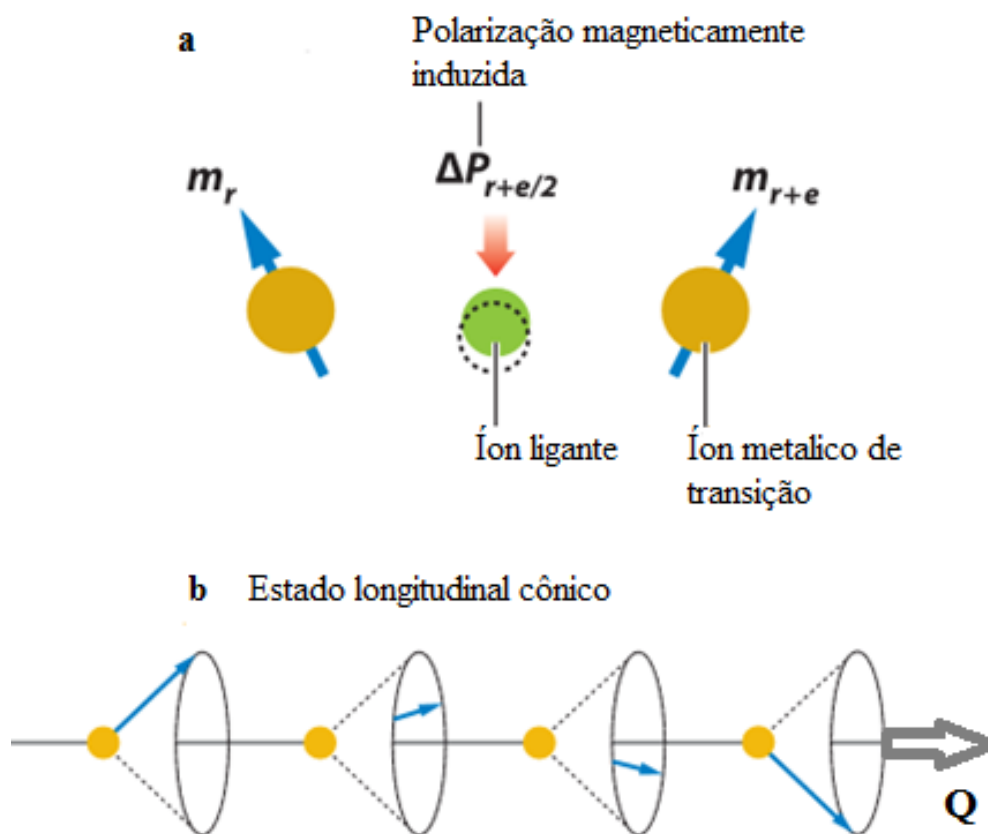


Figura 9 - a) Polarização magneticamente induzida ΔP em um cluster composto de dois íons magnéticos e um íon ligante. O círculo tracejado representa a posição do íon ligante na ausência da ordem magnética. b) Ilustração da estrutura magnética espiral longitudinal cônica em uma dimensão as flechas azuis indicam os momentos magnéticos em precessão, e a seta cinza representa o vetor modulação magnética (KIMURA, 2011).

2.5 Descrição das rotas comumente usadas para a produção de amostras de hexaferritas do tipo M e a influência dos dopantes nas propriedades físicas:

2.5.1 Hexaferritas de estrôncio pura

Segundo Pullar (2012), os pós das amostras de hexaferrita de Sr pura, produzida a partir de uma rota cerâmica convencional, tratada em atmosfera de oxigênio antes da sinterização a 1200°C/4h, apresentaram um tamanho de grão menor que 0,5 μm , resultando num alto valor na coercividade intrínseca cerca de $H_c = 400 \text{ kAm}^{-1}$ e altos valores na magnetização de saturação aproximadamente $M_s = 101,03 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. De acordo com Pullar (2012, p. 110), “amostras com pequenos grãos produzidas a partir de sais co-precipitados, com tratamento térmico de 900° e 950°C, apresentaram valores do campo coercitivo de $H_c = 501 \text{ kAm}^{-1}$ e da magnetização de saturação de $M_s = 87 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ bem próximos (~94%) dos obtidos em um monocristal de SrM.

Entretanto (OTSUKI; MATSUZAWA, 1997), produziram também a hexaferrita de Sr do tipo M pela rota sol-gel. As amostras produzidas a 800° C e 1000°C, apresentaram pequena quantidade de fases espúrias de Fe₂O₃, devido a estas fases secundárias as amostras tratadas a 800°C, apresentaram um baixo valor na magnetização de saturação $M_s = 18 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ e um alto valor na coercividade $H_c = 557 \text{ kAm}^{-1}$ devido ao pequeno tamanho dos grãos. Porém, as amostras que foram produzidas a 1000°C, apresentaram um aumento na magnetização de saturação para $M_s = 56 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ e uma diminuição na coercividade intrínseca $H_c = 414 \text{ kAm}^{-1}$ devido ao aumento no tamanho dos grãos com a temperatura. Contudo, a formação da fase única só foi completa com a temperatura de sinterização de 1200°C, apresentando um aumento na magnetização de saturação para $M_s = 70 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ e uma diminuição no campo coercitivo $H_c = 263 \text{ kAm}^{-1}$.

2.5.2 Hexaferritas de estrôncio substituídas

Taguchi *et al.*, (1997) mostraram que os pós sinterizados a 1100°C da hexaferrita de Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ substituída com La³⁺ e Zn²⁺ obtidos pelo método hidrotérmico, melhoraram as propriedades magnéticas, diminuindo os parâmetros de rede *a* e *c* do cristal hexagonal com a quantidade dos íons dopantes La³⁺ e Zn²⁺ substituídos por íons Sr²⁺ e Fe³⁺, a entrada dos íons La³⁺ e Zn²⁺ nas matrizes magnéticas para a substituição *x* = 0,3, refletiu numa diminuição de 10% na constante de anisotropia *K*₁, entretanto mesmo com o aumento da temperatura de sinterização de 1200° C os grãos ainda apresentavam tamanhos pequenos, resultando num alto valor do campo coercitivo $H_c = 374 \text{ kAm}^{-1}$ e um aumento de 4% na magnetização de saturação.

Pullar (2012) *apud* Lui (2006) produziram as amostras de Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ pelo método cerâmico, com o intervalo de dopagens *x* = 0,05 – 0,25, submetidas a temperatura de sinterização de 1215°C, mostrando que a mostra com *x* = 0,15 apresentou um maior valor no campo coercitivo $H_c = 401 \text{ kAm}^{-1}$. Já a amostra dopada com *x* = 0,18 apresentou um valor máximo na magnetização de saturação de $M_s = 73 \text{ kAm}^{-1}$, enquanto que a amostra com a dopagem *x* = 0.25 apresentou uma diminuição na *T_c* para aproximadamente 430°C.

Segundo Rai *et al.*, (2013) os pós nanométricos e homogêneos das amostras da hexaferrita de Sr_{0.9}TR_{0.1}Fe₁₀Al₂O₁₉ dopadas com alumínio e co-dopadas com as terra raras (TR): Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd produzidas através do método da autocombustão, tratadas a 1100°C por 12 horas para a formação da fase pura, apresentaram uma taxa de crescimento das partículas com a substituição do Al³⁺, sendo também que o tamanho das partículas aumentaram

comparada a SrM pura a medida que a razão $\text{Sr}^{2+}/\text{TR}^{3+}$ aumentava, apresentando também um aumento adicional na coercividade intrínseca de 50 % em relação a hexaferrita de Sr dopada com Al o qual apresentou um aumento de 73% no campo coercitivo comparada a SrM pura. As amostras dopadas com as terras raras apresentaram uma redução na T_c e uma diminuição na magnetização de saturação.

2.5.3 Ferritas hexagonais de Ba

Sharma *et al.*, (2007), estudaram os pós da hexaferrita de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$, substituída com manganês $\text{Mn} = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$ preparadas pelo método mecano-sintetizado com um tratamento térmico de 1050°C por 2 h, para a formação da fase com uma pequena quantidade de hematita, os valores dos pós refinados exibiram uma diminuição no tamanho dos cristalitos com o aumento da dopagem, não apresentando nenhuma variação significativa nos parâmetros de rede **a** e **c** com a quantidade de manganês substituído. Portanto os parâmetros hiperfinos diminuíram para as amostras substituídas, também sendo observado uma diminuição na magnetização de saturação e um aumento na coercividade intrínseca para todas amostras dopadas.

Recentemente Siqin *et al.*, (2013), produziram filmes de BaM orientados no eixo-c por pulverização catódica, durante a caracterização dos filmes observaram que os filmes crescidos via sputtering sob atmosfera de oxigênio, desempenharam um papel fundamental na orientação e no crescimento dos filmes, estes filmes apresentaram altos valores na razão ($M_r/M_s \approx 0.94$) ao longo do eixo *c* (fácil magnetização), e baixos valores na razão ($M_r/M_s \approx 0.08$) ao longo de uma direção perpendicular ao eixo *c* (difícil magnetização). Porém, os filmes produzidos sem a deposição do oxigênio na produção, apresentaram uma pobre anisotropia magnética com uma baixo valor na razão (M_r/M_s) em ambas a direções de fácil e difícil magnetização. Com isso concluíram que a presença do oxigênio induziu a formação de hematita orientada, o qual foi supostamente responsável pelo crescimento e orientação dos grãos.

2.5.4 Hexaferritas de Pb

Segundo Aulok, (1965) a hexaferrita de Pb do tipo M foi uma das primeiras a serem produzidas, os valores das propriedades magnéticas como a magnetização de saturação $M_s = 56 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, coercividade e campo anisotrópico $H_A = 1090 \text{ kAm}^{-1}$ apresentados, são inferiores em relação as ferritas hexagonais de BaM e SrM. Exibindo também um baixo valor no momento

magnético na rede de $18,6\mu\text{B}$ por formula unitária. Portanto a única propriedade magnética que se assemelhou aos das hexaferritas de Sr e Ba do tipo M, foi a temperatura de Curie sendo de 452°C . A hexaferrita de PbM pura, também foi produzida por Diaz *et al.*, (1997) pelo decomposição do precursor sol-gel a uma temperatura de 900°C , obtendo um material homogêneo com altos valores na magnetização de saturação $M_s = 54\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ e na coercividade intrínseca de $H_c = 398\text{ kAm}^{-1}$.

Para a hexaferrita de PbM substituída por gálio com a estequiometria $\text{PbGa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, a medida que foi aumentando a quantidade de gálio substituído por ferro na matriz, a magnetização de saturação das amostras foi diminuindo até se tornar praticamente não colinear com $M_s = 0$ para uma substituição de $x = 6$ (MARYSKO *et al.*, 1997).

2.5.5 Hexaferritas substituídas com Co-Ti

As hexaferritas substituídas mais utilizadas são as de cobalto e titânio por apresentarem um grande interesse comercial na indústria de gravação magnética e propriedades de microondas, essas ferritas hexagonais foram produzidas pela primeira vez em 1960, apresentando grãos com tamanhos pequenos e baixo valores de campo coercitivo, não apresentando consideráveis perdas na magnetização de saturação em relação as hexaferritas de Sr e Ba. Posteriormente, estas hexaferritas foram comercialmente desenvolvidas pelos pesquisadores da empresa Toshiba em 1980, apresentando partículas em escalas nanométricas, baixos valores na coercividade intrínseca $H_c = 159\text{ kAm}^{-1}$ e uma anisotropia magnética variável (PULLAR, 2012).

Kreisel *et al.*, (2001) obtiveram os ângulos dos vetores magnetização, magnetização de saturação, campos anisotrópicos e suas respectivas constantes anisotrópicas, para os monocristais de $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ com substituição $x = 0, 0,4, 0,8$ e $1,1$ através da difração de nêutrons, os resultados são mostrados na Tabela 2. A partir da tabela podemos ver que os valores das constantes anisotrópicas, campos anisotrópicos e magnetizações de saturação diminuíram com o aumento do nível de substituição dos íons Co^{2+} e Ti^{4+} por íons Fe^{3+} , ficando notório também que para as amostras com $x = 0,8$ e $1,1$ um considerável enfraquecimento do campo anisotrópico, e uma significativa mudança do angulo do vetor magnetização. Estas variações nas propriedades magnéticas foram atribuídas a presença dos íons Ti^{4+} nos sítios 12k, 4f₁, 4f₂, 2a e 2b do ferro, interrompendo algumas interações magnéticas de tal modo que os

blocos SRS*R* se tornem magneticamente desacoplados, resultando em estruturas magnéticas cônicas helicoidais.

Tabela 2 - Valores dos dados magnéticos obtidos a partir da difração de nêutrons para os monocristais de $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (KREISEL *et al.*, 2001).

x	Constantes Anisotrópicas/ 10^5 erg g^{-1}			Campo Anisotrópico $H_A / \text{kA m}^{-1}$	Tipo e Ângulo	$M_s / \text{A m}^2 \text{ kg}^{-1}$
	K_1	K_2	K_3			
0	5.38	0.07	0	1206	Uniaxial, 0°	72
0.4	1.95	0.15	0.01	443	~Uniaxial, $\sim 0^\circ$	70
0.8	0.65	0.32	0.51	157	Cone, 25°	65
1.1	- 1.02	0.69	- 0.23	Fraco	Cone, 40°	60

Será descrito neste capítulo, as técnicas e os procedimentos utilizados para desenvolver a parte experimental da pesquisa apresentada neste trabalho. Nas primeiras seções, serão descritos os materiais utilizados para sintetizar as amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ tipo M, e os procedimentos da síntese sol-gel protéico. Na seção subsequente, serão apresentadas discussões sucintas a respeito das técnicas usadas nesta tese: termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG-DTA), difração de raios X (DRX), FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia mössbauer, magnetômetro SQUID, magnetômetro de amostra vibrante.

3.1 Método sol-gel protéico

As propriedades físicas das nanopartículas são fortemente afetadas pelo tamanho da partícula, morfologia, pureza e composição química. O controle desses parâmetros tem despertado pesquisadores a estudar inúmeros métodos de síntese com o objetivo de otimizar esses parâmetros. Os métodos químicos tradicionais como co-precipitação, sol gel tradicional, decomposição térmica e síntese hidrotermal têm ganhado atenção devido à facilidade em se obter as nanopartículas. Sendo que, muitos desses métodos utilizam reagentes na maioria das vezes caros ou necessitam de um aparato experimental específico.

Portanto, o método de sol gel protéico desenvolvido por Mâcedo e Sasaki, (2002), se destaca por ser um método simples e de baixo custo, desta forma sendo um método vantajoso para a produção de nanopartículas óxidas.

O processo sol-gel protéico, é composto de uma solução sol, que é uma mistura de cloretos, nitratos, sais em água de coco verde, dando como resultado uma suspensão em forma de coloide de partículas sólidas em um líquido. A água de coco é composta por várias cadeias de proteínas, possuindo muitas cadeias de aminoácidos em suas estruturas, estes aminoácidos se ligam aos metais formando cadeias ainda maiores (Meneses, 2003).

Segundo Brito, (2006), a polimerização (reação química que provoca a combinação de um grande número de moléculas) existente entre os componentes na formação do sol se dá quando algumas das cadeias dos aminoácidos presente na água de coco, exclusivamente a arginina, se ligam ao metal, onde também há a presença de oxigênios carregados negativamente,

e que podem se ligar aos cátions metálicos, conforme apresentado simplificado na Figura 10.

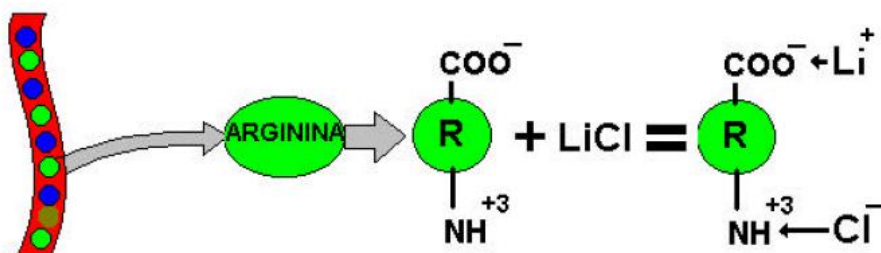


Figura 10 - Formação da solução sol pelo processo sol-gel. Considerando que a ligação do metal com a água de coco através de aminoácidos de arginina (Brito, 2006).

No presente trabalho, os materiais utilizados como precursores para a preparação das amostras da hexaferrita de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ tipo M de pura e dopadas com Mn ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$) produzidas pelo processo sol-gel proteico, foram:

1. Nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$);
2. Nitrato de Ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);
3. Cloreto de Manganês tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$);
4. Água de coco verde filtrada.

Os sais em quantidades pré-determinadas para ambas as amostras puras e dopadas foram dissolvidos em 30 ml de água de coco filtrada a temperatura ambiente para a formação do sol. O sol formado foi aquecido na estufa $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ para a gelificação, desidratação e formação do xerogel. Para a decomposição dos materiais orgânicos e dos sais, os xerogeis passaram por um primeiro processo de calcinação a 500°C por 1 h a uma taxa de aquecimento de 1°C por min em atmosfera aberta. Em seguida a temperatura aumentou a uma taxa de 1°C por min até atingir a temperatura de 1000°C permanecendo por 1 h, sendo depois retiradas do forno a temperatura ambiente. Uma ilustração esquemática do processo de preparação de obtenção das amostras se encontra na Figura 11.

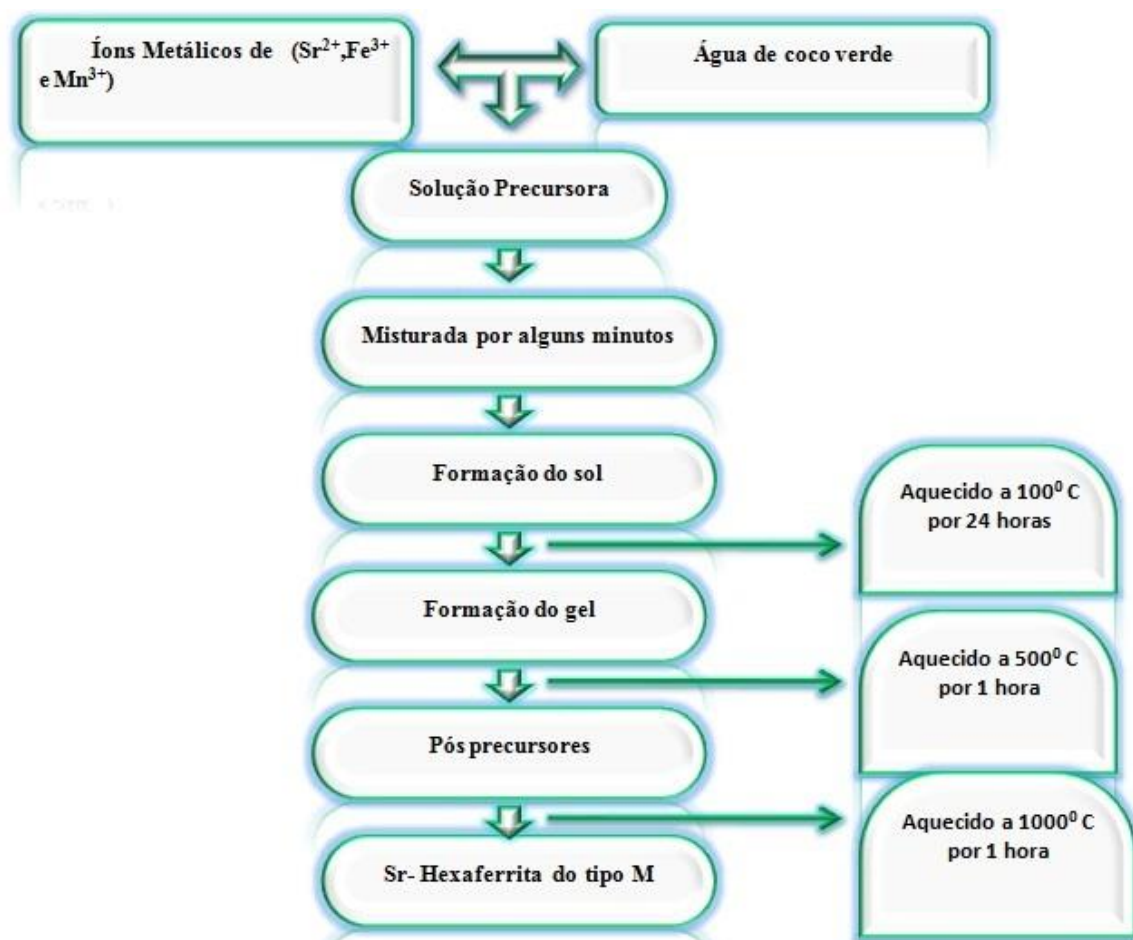


Figura 11 - Esquema geral da produção das amostras pelo método sol-gel proteico.

3.2 Caracterizações das Nanopartículas Magnéticas

As amostras sintetizadas foram analisadas segundo suas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e magnéticas através de diferentes técnicas de caracterização que serão descritas a seguir.

3.3 - Termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG-DTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a amostra sofre uma variação de massa que é determinada em função da temperatura ou do tempo, isso pode ser feito submetendo a amostra a uma programação controlada de temperatura.

Durante a realização da medida através da programação controlada de aquecimento ou resfriamento a uma determinada taxa constante, a massa de amostra é comparada com uma massa de referência próxima, garantindo que ambas estejam sujeitas as mesmas mudanças de

temperatura. Esta variação de massa é realizada através de uma pesagem continuada feita por uma termo balança com elevada sensibilidade. As propriedades físicas extraídas através desta técnica são: Evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e absorção como também a dessorção de gás (WENDHAUSEN, 2002).

Na análise térmica diferencial (DTA), é registrada uma diferença de temperatura existente entre a amostra e um material de referência termicamente estável, ambas medidas em função da temperatura através de uma programação térmica, o qual se registra ciclos térmicos de liberação de calor (exotérmico) ou absorção (endotérmico) (ACCHAR, 2006).

Para determinar a perda de matéria orgânica em função da temperatura foi utilizado as medidas de DTA/ TG, usando um equipamento modelo SDT 2960 Simultaneous TG-DTA da TA Instruments, num intervalo de temperatura de 25° à 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C /min em uma atmosfera de argônio com fluxo de 100 ml/min. A massa da amostra foi aproximadamente 15 mg.

3.4 - Difração de Raios X

A difração de raios X é a técnica mais utilizada para a determinação da estrutura cristalina, das propriedades microestruturais e caracterização da desordem estrutural dos materiais. O surgimento dos raios X acontecem quando uma partícula com alta energia cinética sofre uma desaceleração muito rápida. Entretanto, o método mais utilizado para produzir raios X, é fazer com que elétrons com alta energia (os quais são produzidos em tudo catódico) colidam com um alvo metálico (ânodo).

A origem da interferência (construtiva ou destrutiva) devido ao espelhamento dos raios X pela estrutura cristalina, surge devido aos planos paralelos pertencente ao sólido cristalino estarem igualmente espaçados, separados por uma distância d , conforme a Figura 12. Estes conjunto de planos formam uma família e são caracterizados por três números inteiros, hkl , chamados de índices de Miller. A diferença de caminho existente entre um par de ondas antes e após de serem refletidas por planos vizinhos é dada pela expressão $2d \sin \theta$, o efeito da interferência construtiva, ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Essa análise resulta na lei de Bragg, dada pela equação abaixo (CULLITY, 2001):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.7)$$

Em que λ representa o comprimento da radiação incidente, d a distância entre os planos cristalinos que dependem da orientação (hkl) e n conhecido como ordem de reflexão.

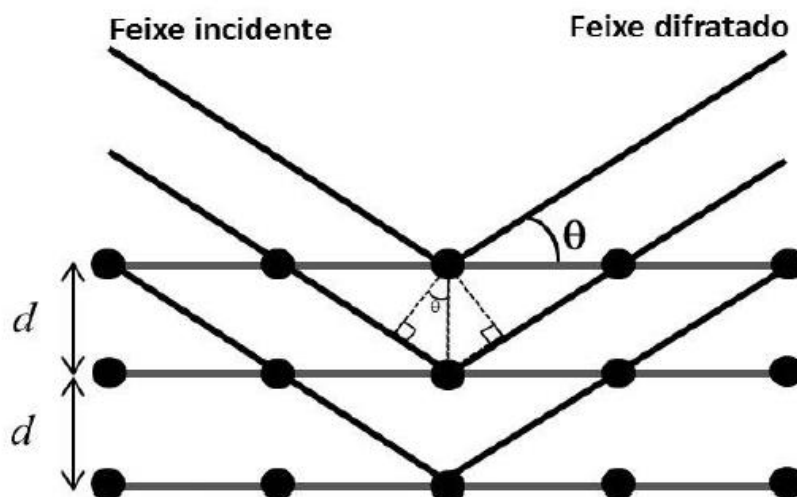


Figura 12 - Esquema da difração de raios X por planos atômicos (CULLITY, 2001).

Após as amostras serem trituradas em um almofariz de agatha, através da técnica de difração em pó de raios X se verificou as fases cristalinas que foram identificadas pelo padrão (segundo a ficha ICDD: 202518). As medidas foram realizadas no difratômetro da Rigaku, modelo RINT 200/PC, utilizando a radiação $K\alpha$ Cu em um intervalo 2θ variando-se de 20° – 80° com um passo de $0,02^\circ$ e um step scan de $0.02^\circ/\text{min}$.

Para a determinação quantitativa dos parâmetros estruturais das amostras da hexaferrita de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ pura e dopada, foi utilizado o método de refinamento Rietveld. Este método de refinamento se baseia na simulação completa do padrão de DRX, obtidos a partir de um modelo de parâmetros como a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. Dessa forma o perfil do padrão calculado é ajustado ponto a ponto aos obtidos experimentalmente, através de um modelo que refina todos os parâmetros usando-se o método dos mínimos quadrados (RIETVELD, 1969). Para a avaliação de um bom ajuste o método Rietveld utiliza critérios quantitativos, denominados fatores de confiança R's. Os mais comumente usados são: Fator perfil (R_p): que indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados; R-perfil ponderado (R_{wp}): o qual indica a qualidade do refinamento; (R_{esp}): o qual representa o valor estatisticamente esperado para o R-perfil ponderado (R_{wp}). E por fim o fator Goodness of fit (χ): o qual compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado R_{esp} ,

através da razão $\chi = R_{wp}/R_{esp}$, quando esta razão é igual a 1,0 indica que o refinamento está estatisticamente completo, uma vez que o índice R_{wp} atingiu o valor esperado R_{esp} .

O método de Williamson-Hall foi utilizado para obter informações estruturais, principalmente em análise de tamanhos e *microstrain* em nanocristais das amostras estudadas. Sendo um método direto onde se podem extrair parâmetros estruturais pelos coeficientes (linear e angular) da reta obtida. Este método apresenta uma boa aproximação para se obter informações qualitativas dos efeitos que causam o alargamento dos picos.

Para a avaliação do método temos as seguintes situações para o ajuste linear: i) Quando a reta apresenta um comportamento horizontal, ou seja, sua inclinação é pequena, isso significa que os cristais em questão possuem uma pequena microdeformação (*microstrain*). ii) quando a reta toca na origem dos eixos coordenados (coeficiente linear nulo), o cristal apresenta um tamanho suficientemente grande de modo que esse efeito da microdeformação não contribua para o alargamento dos picos. iii) Se a reta observada apresentar um comportamento crescente, sugere que a amostra apresenta uma característica homogênea com microdeformação positiva (expansão na rede cristalina). Contrariamente se a reta for decrescente, indica uma amostra homogênea com microdeformação negativa (compressão na rede cristalina). iv) Caso não se consiga um ajuste linear dos pontos, tem-se o caso de uma amostra com distribuição de tamanhos e microdeformação não homogênea.

Os parâmetros estruturais e microestruturais das amostras de SrM pura e dopadas foram extraídos, utilizando o refinamento Rietveld utilizando o software FullProf. A determinação dos tamanhos médios de cristalito (D) e a microdeformação (ϵ) foi estimado pela análise utilizando o método de Williamson-Hall (W-H) (WILLIAMSON, 1953).

3.5 - Transformada de Fourier Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho verifica a vibração dos átomos da molécula quando esses interagem com a radiação IV (infravermelha). O espectro de infravermelho é obtido pela passagem da radiação IV sobre a amostra. A energia de cada pico presente no espectro de absorção corresponde a frequência de vibração de parte da molécula, ou seja o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração. O método mais utilizado de espectroscopia infravermelho é o FTIR, Fourier Transform InfraRed (Transformada de Fourier Infravermelho), devido a elevada sensibilidade, resolução e rapidez na obtenção dos registros (LEITE, 2008).

O princípio de funcionamento é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. Este interferograma é a combinação produzida das múltiplas frequências produzida pelo registro do sinal. Sendo que a conversão do interferograma para o espectro é realizada via a transformadas de Fourier. O princípio de funcionamento do instrumento é composto pelas etapas abaixo, sendo também apresentado na Figura 13, conforme Thermo Nicolet, (2001):

- i) Fonte: o feixe infravermelho saindo de uma fonte, este feixe passa por uma abertura que controla a energia que incide sobre a amostra, e que chega no detector.
- ii) interferómetro: o feixe entra no interferómetro onde é feita a “codificação espectral”, e o sinal resultante do interferograma sai do interferómetro.
- iii) Amostra: O feixe entra no compartimento da amostra que é atravessado pelo feixe, é nesse momento que as frequências específicas de cada amostra são absorvidas.
- iv) detector: Nesta etapa o feixe chega no detector para uma medição final.
- v) O computador: o sinal enviado pelo detector é enviado para o computador onde é realizada a transformada de Fourier.
- vi) espectro infravermelho final: Saída do espectro final.

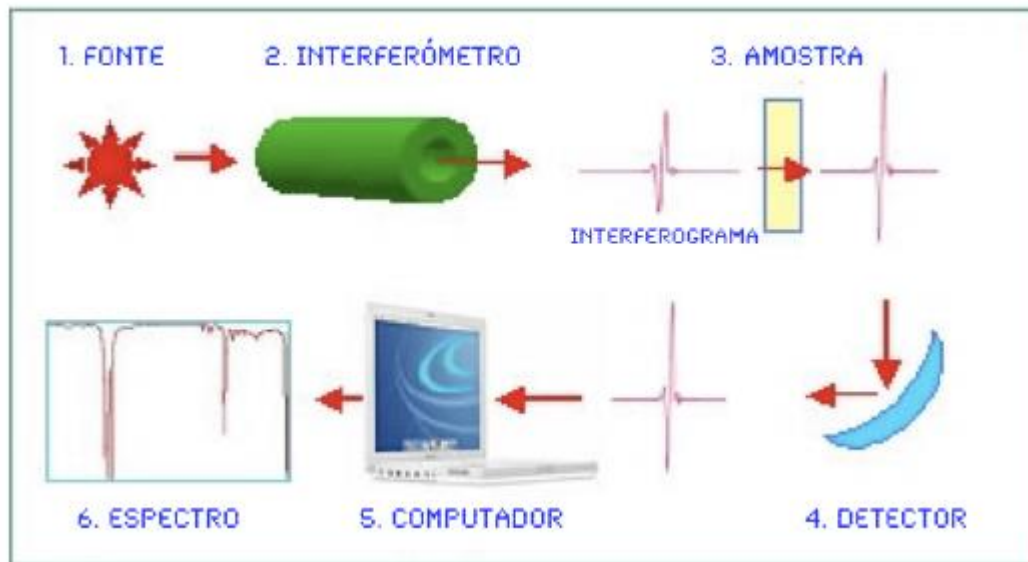


Figura 13 - Etapas realizadas durante uma medida de FTIR (Thermo Nicolet, 2001).

Para a obtenção dos espectros FTIR, as amostras foram misturadas com KBr em pó em proporções adequadas com 0,05%. Em seguida foram colocadas num molde (pastilhador) e prensado para formar as pastilhas. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho Virian Resolutions Pro no intervalo de 400-4000 cm^{-1} .

3.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a determinação da morfologia das partículas presente numa amostra, a microscopia eletrônica de varredura, é uma importante técnica. O princípio físico utilizado para o funcionamento do MEV, consiste na emissão de um feixe de elétrons feito por um filamento capilar de tungstênio através da aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. A aceleração dos elétrons, como também do aquecimento do filamento capilar depende fundamentalmente desta variação de tensão aplicada.

Devido a essa variação de tensão aplicada o eletrodo terá uma parte positiva e outra negativa, ambos definidos em relação ao filamento do microscópio. A parte positiva do eletrodo irá atrair os elétrons fortemente gerados em sua direção com uma certa aceleração. A correção do feixe eletrônico durante esse percurso, será realizada por lentes condensadoras que irão alinhar os feixes na direção da abertura da lente objetiva. Esta lente objetiva ajusta o feixe antes dos elétrons alcançarem a amostra que será estudada.

A incidência do feixe eletrônico sobre a superfície da amostra com uma certa varredura será obtida através de uma imagem semelhante a uma trilha de televisão. Estas imagens obtidas apresenta uma alta profundidade de foco, ou seja pode se obter diferentes relevos da superfície da amostra, com uma alta ampliação de até 300.000 vezes sem perda de nitidez (AMELINCKX *et al.*, 1997). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho, para investigar a morfologia das nanopartículas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$. As análises foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizando um TESCAN MIRAN 3 com uma tensão de aceleração de 13,0 kV. A determinação do tamanhos das partículas obtidas das imagens de MEV foram calculadas através do software ImageJ (SCHNEIDER *et al.*, 2012). Todas imagens foram obtidas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da UERN.

3.7 - Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer do Fe^{57} é uma técnica nuclear, que é utilizada para se estudar os materiais através de uma radiação γ de 14,4 keV. A técnica Mössbauer, consiste na absorção/ emissão ressonante de raios γ pelos núcleos de Fe^{57} presentes na amostra, esta é uma técnica de altíssima resolução para estudar as interações hiperfinas característico de cada material.

O efeito ressonante consiste na emissão de raios γ por um núcleo excitado proveniente de uma fonte radioativa, e a absorção desses raios γ se dá por outro núcleo idêntico presente na amostra, esta interação entre os núcleos não apresenta perda de energia (devido ao recuo dos núcleos), por estarem incorporados em uma matriz sólida. A fonte radioativa (o emissor) é fixada a um transdutor (vibrador) que executa um movimento harmônico longitudinal para que a radiação γ emitida tenha intervalo de energia capaz de interagir com estados nucleares, apresentando interações elétricas e/ou magnéticas da amostra. A modulação de energia (reestabelecer a condição ressonância), se dá através de um movimento relativo entre o absorvedor e a fonte através do efeito Doppler relativístico (GONSER, 1975):

$$E(v) = E(0) / (1 - \frac{v}{c}) \quad (2.8)$$

Onde, v é a velocidade instantânea da fonte (máximo 10 mm/s) e c é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^{11}$ mm/s).

As principais interações hiperfinas que podem ser observadas na espectroscopia Mössbauer são: *i)* Deslocamento isomérico nuclear, origina-se da interação coulombiana da distribuição de carga no núcleo sobre o raio do núcleo no seu estado fundamental e no estado excitado, a magnitude desse deslocamento depende da densidade de carga eletrônica no núcleo absorvedor. *ii)* Deslocamento quadripolar elétrico (interação quadripolar elétrica), este deslocamento resulta da interação entre o gradiente de campo elétrico no núcleo e o momento de quadripolo elétrico do próprio núcleo, que ocorre devido a um desvio na simetria dos íons da rede e suas respectivos elétrons. *iii)* Esta interação acontece, devido ao momento angular intrínseco das partículas nucleares (spin), na presença de um campo magnético ocorre o efeito Zeeman para os estados nucleares, ou seja, o desdobramento de níveis de energia com diferentes valores de spin (OVCHINNIKOV, 2002).

O espectro gerado por uma amostra contendo o isótopo Fe^{57} pode apresentar vários linhas ressonantes. Podendo ser uma única linha ressonante chamada de singleto (que ocorre em materiais paramagnéticos e não magnéticos, este tipo de espectro surge devido somente aos efeitos do deslocamento isomérico e Doppler de segunda ordem. As duas linhas ressonantes, ou seja, um espectro do tipo dubleto, surge quando o gradiente de campo elétrico é diferente de zero, e o campo hiperfino é nulo de na região nuclear. Entretanto, para o espectro do tipo sexteto, ou seja seis linhas ressonantes, surge quando os valores do gradiente de campo elétrico e o campo hiperfino são diferentes de zero (KALVIUS; KIENLE, 2012). A Figura 14 mostra, as linhas espectrais representando três estados.

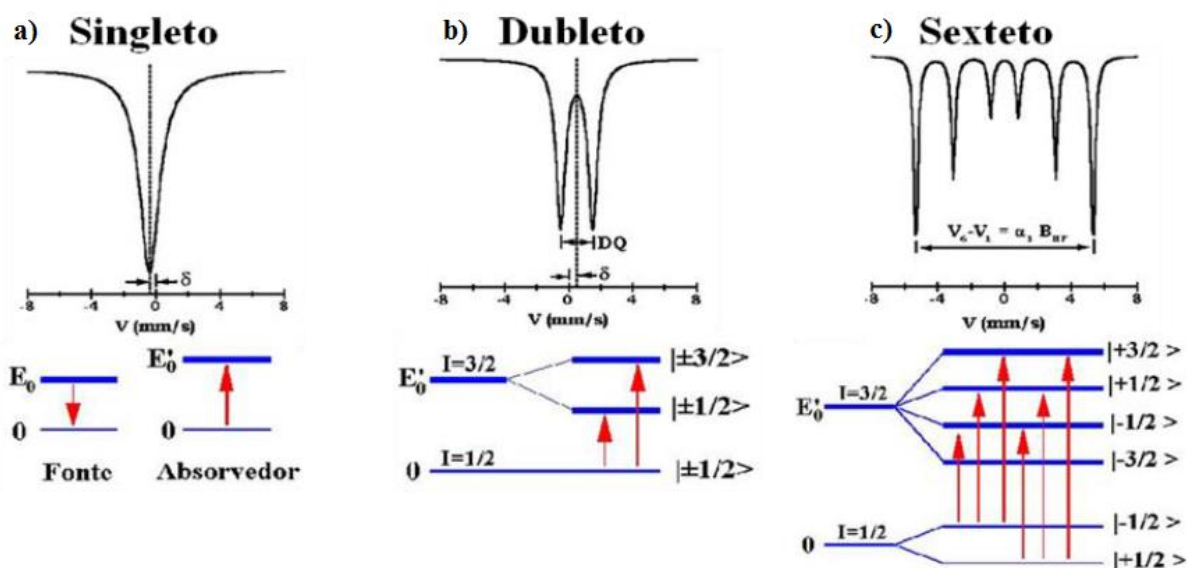


Figura 14 - Linhas espectrais (ressonantes) representando o estado do tipo: a) singlete; b) dubleto; c) sexteto, respectivamente (OVCHINNIKOV, 2002).

Os espectros Mössbauer foram coletados utilizando o espectrômetro, com modo de transmissão de aceleração constante e fonte de Co^{57} de atividade 50mCi. O espectrômetro é equipado com um transdutor (Wissenschaftliche elektronik modelo MR 260) que varia a velocidade gerando um sinal de geometria triangular. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação à folha de $\alpha\text{-Fe}$, padrão também utilizado para a calibração da escala de velocidade Doppler. O multicanal utilizado foi um CMCA 550, operando com 1024 canais. O detector do espectrômetro é alimentado com uma tensão de 1950 V. O programa utilizado para se fazer os ajustes dos espectros foi o Fit;0 (JARI, 2009). Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da UERN.

3.8 - Magnetômetro SQUID

O significado de sigla SQUID Superconducting Quantum Interference Device, ou seja, um dispositivo de Interferência Quântica Supercondutora. Os magnetômetros que operam com o sistema SQUID como elemento de detecção, apresentam altas sensibilidades, sendo capaz de detectar pequenas variações de fluxo magnético da ordem de 10^{-9} emu.

O princípio de funcionamento de um SQUID está baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado (SAMPAIO *et al.*, 2000). Experimentalmente o efeito Josephson no SQUID é formado por duas junções Josephson em paralelo, como ilustrado na Figura 15. Conforme a Figura, a corrente que entra no

dispositivo é dividida em duas componentes, que atravessam as duas junções Josephson na forma de corrente de pares de elétrons. Nesse caso a dependência de cada corrente nas fases das funções de onda nos dois lados da junção resulta numa corrente que varia com o fluxo magnético Φ que atravessa o contorno do circuito, conforme a equação (KAHN, 2013).

$$I = I_0 \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (2.9)$$

Onde Φ_0 é o quanto de fluxo $\Phi_0 = h/2e = 2,067 \times 10^{-7}$ Gauss.cm², de acordo com equação 2.9, quando o SQUID é submetido a um campo magnético a corrente varia periodicamente, passando por valores máximos consecutivos à medida que o fluxo passa por múltiplos do quantum Φ_0 . Então por meio de um circuito contador digital pode-se determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta precisão. Os SQUIDS podem ser de dois tipos RC (um anel supercondutor interrompido por uma Junção de Josephson) e DC (anel supercondutor interrompido por duas Junções de Josephson).

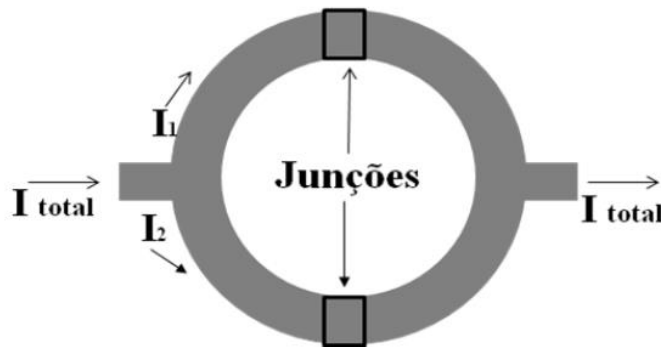


Figura 15 - Anel supercondutor com duas junções de Josephson (SAMPAIO *et al.*, 2000).

3.9 - Magnetômetro de amostra vibrante

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) é um dos magnetômetros mais usados nos laboratórios de pesquisas de várias instituições, por ser um equipamento de baixo custo, por apresentar um bom desempenho e um funcionamento relativamente simples, sua sensibilidade de detecção é da ordem de 10^{-5} emu. Quando a amostra é posta a vibrar com uma certa frequência f de oscilação (segundo está ilustrado na Figura 16), surge uma voltagem alternada conforme a equação 2.10, que será induzida nas bobinas de detecção (SAMPAIO *et al.*, 2000).

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (2.10)$$

Onde G é a função sensibilidade (função das geometrias das bobinas de detecção) ela representa a derivada ao longo da direção de movimento da amostra (z) da componente do campo magnético \mathbf{B} , as grandezas σ e A representam os momentos magnéticos da amostra e amplitude de oscilação do vibrador, respectivamente.

Conforme é exibido na Figura 14, a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado transversalmente ou longitudinalmente à direção de vibração, a outra extremidade da haste é fixada a algum dispositivo que possa ocasionar vibração (via um alto falante).

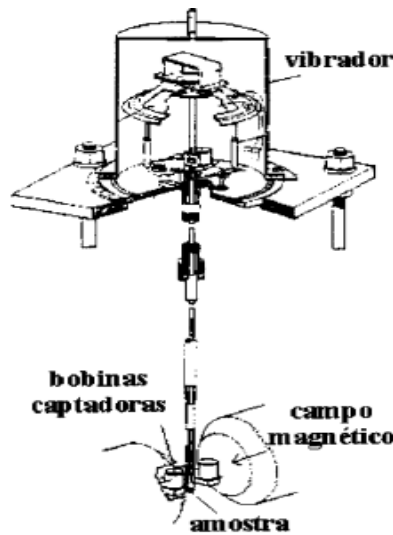


Figura 16 - Desenho esquemático simplificado de um magnetômetro de amostra vibrante (SAMPAIO *et al.*, 2000).

As propriedades magnéticas das amostras foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um campo externo máximo de 70 kOe, com um MPMS da Quantum Design. As medidas Termomagnética foram realizadas no instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, com o auxílio de um magnetômetro de amostra vibrante da Lake Shore, utilizando campos externos de 100 e 500 Oe, usando um intervalo de temperatura 30 - 600°C.

Serão apresentados neste capítulo os resultados e discussões das medidas experimentais das análises termogravimétricas e diferenciais, espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier, microscopias eletrônicas de varredura, difrações de raios X, espectroscopias Mössbauer e as propriedades magnéticas efetuadas nas amostras em forma de pó das hexaferritas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ do tipo M pura e dopadas com manganês.

4.1 Análises térmicas (DTA-TG) dos xerogéis precursores da hexaferrita $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

As caracterizações referente as análises termogravimétrica (TG) e diferencial (DTA) foram realizadas para se estudar a decomposição dos xerogéis precursores referente as duas amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0$ e $0,28$) pura e dopada com manganês, numa faixa de temperatura de $30 - 1000^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ em uma atmosfera de argônio com fluxo de 100ml/min . Dentro deste intervalo de temperatura foi observado variações estruturais, tais como: a perda de peso e transformações de diferentes fases durante a crescente quantidade de calor fornecido a amostra devido ao aumento da temperatura, conforme apresentado nas Figuras 17 e 18.

A Figura 17 mostra as curvas DTA/ TG para a amostra de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0$). A curva de TG mostrou primeira perda de massa ocorreu entre 45 e 100°C seguido de um pico exotérmico (curva DTA) em 53°C e um vale endotérmico ligeiramente fraco em 76°C , estas perdas e ciclos térmicos estão associadas a decomposição dos nitratos e a evaporação de algumas moléculas de água. A segunda eliminação de massa ocorreu entre 150 e 258°C , estando associado ao ponto de fusão das proteínas (SILVA *et al.*, 2004). Entre as temperaturas de 272 e 334°C é possível observar o terceiro decréscimo de massa, seguido de um pico exotérmico em 293°C devido a provável formação dos hidróxidos. A quarta perda de massa entre 370 e 783°C estão correlacionados com a decomposição dos hidróxidos e matéria orgânica proveniente dos agentes precursores da água de coco, como também da formação de vários óxidos metálicos e monoferritas. O quinto pico exotérmico em 754°C , indica a formação da fase da hexaferrita, conforme mostra o encarte da Figura 10 (HSIANG, YAO, 2007).

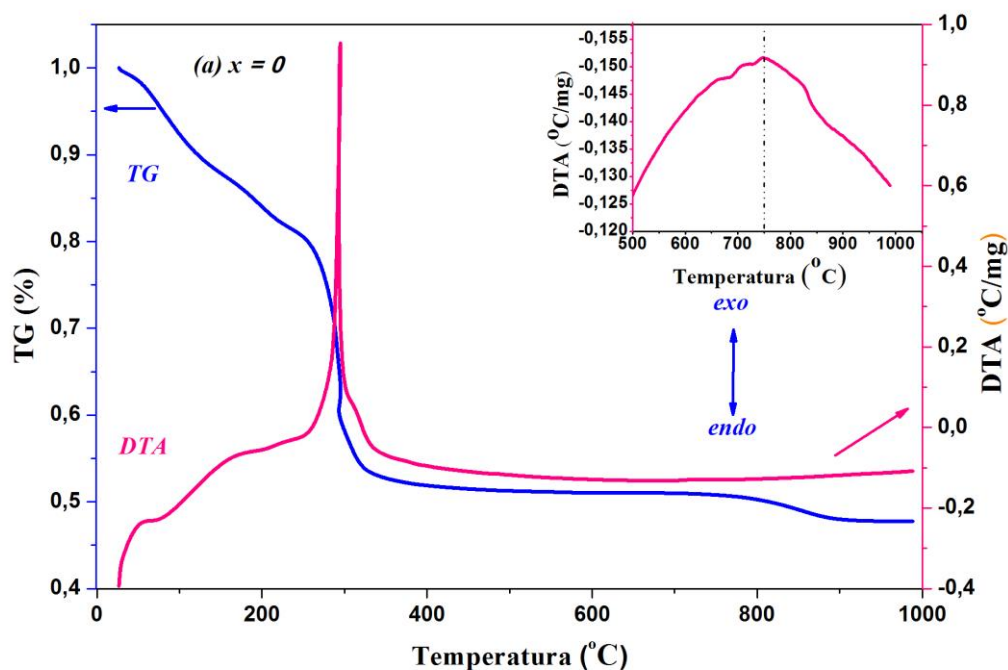


Figura 17 - Curva de DTA/TG em função da temperatura para a hexaferrita de Sr tipo M pura ($x = 0$).

Como pode ser visto na Figura 18, a decomposição do xerogel para a amostra dopada com ($x = 0,28$), ocorre em estágios similares a amostra pura com o aumento da temperatura. Observa-se que a primeira perda de massa ocorre entre 30 e 62° C seguido de um pico exotérmico em 55° C tem associação com o decréscimo de água presente e adsorvida pela atmosfera antes da medida. A segunda redução de massa entre 70 e 140° C seguido de um pico endotérmico em 71° C estão relacionados a decomposição dos nitratos e algumas moléculas de água. As perdas de massa entre 150 - 223° C, 243 - 338° C e 380 – 833° C e acompanhados por um pico exotérmico em 314° C, estão associados a desidratação, evaporação, decomposição de hidróxidos e a formação da hexaferrita de Sr tipo M, respectivamente.

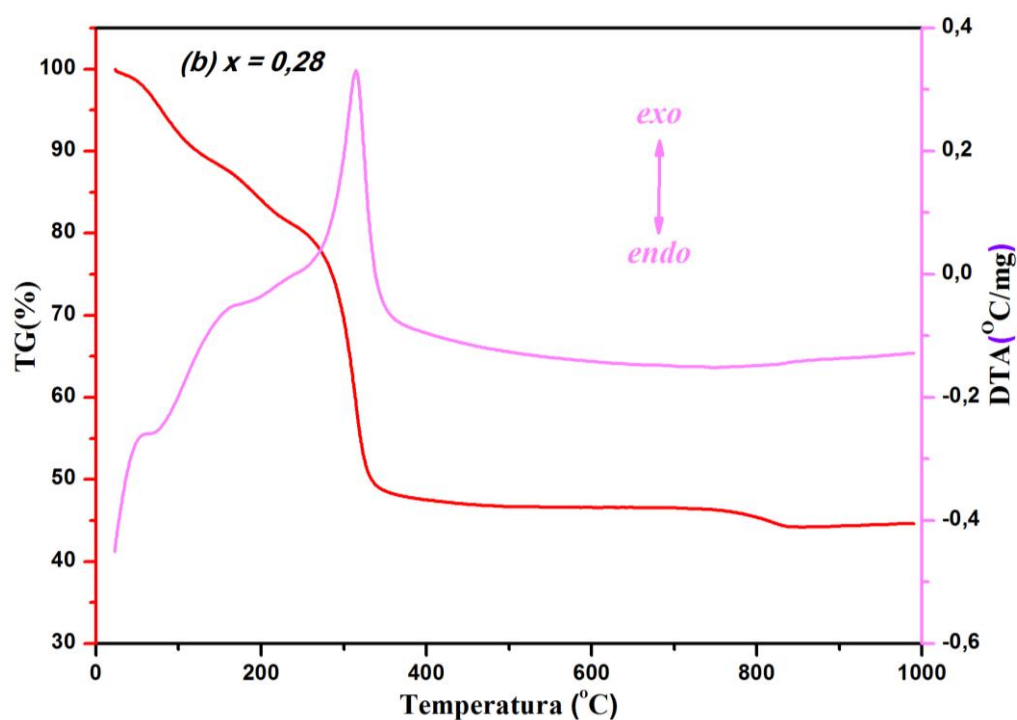


Figura 18 - Curva de DTA/TG em função da temperatura para a hexaferrita de Sr tipo dopada com $x = 0,28$.

4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):

Os espectros FTIR foram realizados para identificar as moléculas presentes nas amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$) numa região de infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). Ocorreram grandes quantidades de modos vibracionais associados aos elementos orgânicos e inorgânicos que são característicos de cada molécula devido a sua frequência natural de vibração intrínseca. As amostras estudadas apresentaram um comportamento similar de absorção IR, estas absorções surgem devidos as dois fenômenos físicos: *i*) devido a movimentação dos átomos da molécula que causa uma variação na distribuição de carga molecular (variação no momento de dipolo); *ii*) quando a radiação incidente tem a mesma frequência de vibração das moléculas. Todos os espectros foram registrados através da mistura de 0.05% de KBr em pó para a obtenção de uma melhor resolução das bandas de absorção.

As bandas de absorção 435 cm^{-1} , 535 cm^{-1} e 595 cm^{-1} presente em todas as amostras confirma a formação da fase da hexaferrita de acordo com a Figura 19 (MOSLEH, 2014; GORDANI, 2014). As absorções em 1200 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} estão relacionado as bandas M – O – M (metal- oxigênio-metal) tais como as bandas Fe–O–Fe e Mn–O–Mn, conclui-se também

que o efeito da dopagem do íon Mn^{3+} faz com que as ligações entre os átomos O–Fe e Sr–O possam ser compartilhadas com os átomos de manganês. Ficando evidente que a banda em torno de 1600 cm^{-1} corresponde a presença do carbonato metálico. A variação nas posições das bandas que ocorreram entre os intervalos de $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ e $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ foram resultados das diferentes distâncias entre sítios tetraédricos e octaédricos, devido a uma variação causada na ligação Fe–O pela substituição do Mn (BANIASADI et al., 2014). O pico relativamente largo em torno de 3445 cm^{-1} foi devido a um estiramento do grupo hidroxila (OH) obtido da atmosfera úmida.

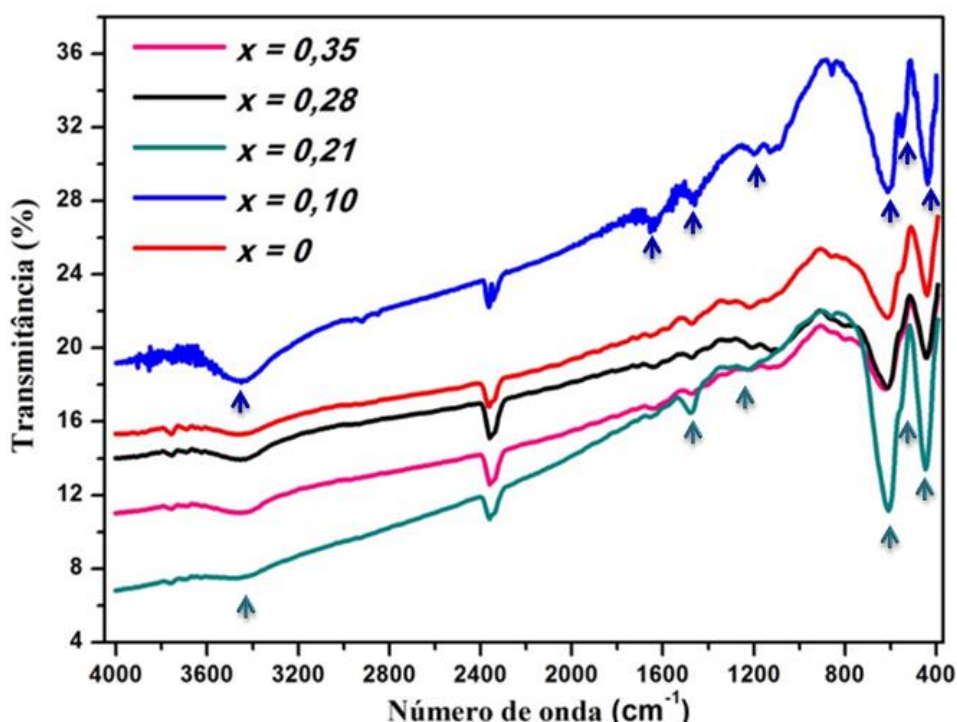


Figura 19 - Espectro FTIR para o conjunto de amostras $SrFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

4.3 Morfologia e tamanhos das partículas caracterizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam as imagens de MEV das partículas presentes nas amostras de $SrFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ ($x = 0,0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$). Observa-se que as partículas de matrizes estudadas tendem a formar aglomerados provavelmente originados das atrações magnéticas (devido aos dipolos magnéticos) e elétricas oriundas das forças de Van der Waals. Como pode-se observar nas Figuras 20, 21 e 22 as partículas pequenas tenderam a se agregar nas partículas maiores. Percebe-se que as condições utilizadas no tratamento térmico e dopagem, tiveram efeitos significativos sobre a morfologia das partículas magnéticas das

amostras estudadas. Das imagens referente a amostra pura ($x = 0$) conforme a Figura 20, é possível verificar a presença de várias partículas com formas arredondadas e irregulares, com diâmetros (d) médio de 68 nm e comprimento de (l) de 138 nm. No entanto, a amostra dopada com manganês ($x=0,10$) (Figura 20), apresentou um aumento nos diâmetros e comprimentos das partículas para 101 e 204 nm. Ela exibiu uma maior predominância de partículas com formato irregular, porém apresentando uma pequena variação morfológica, devido ao surgimento de alguns nanobastões. Contudo, como pode-se ver na Figura 21, relacionado a amostra com $x = 0,21$, os valores obtidos para o diâmetro e comprimento foram de 93 e 190 nm, respectivamente. Esta concentração de manganês, apresentou uma maior quantidade de partículas com a morfologia de nanobastões, porém com um número pequeno de partículas com morfologia arredondadas e irregulares. As possíveis razões para a formação dos nanobastões se dá através de um crescimento preferencial de determinadas superfícies cristalográficas dos monocristais da hexaferite, este crescimento pode ser devido a um rápido processo de difusão que foi mais acentuado na amostra dopada para $x = 0,21$ (GALVÃO, 2014; WANG, 2007; XUE, 2009).

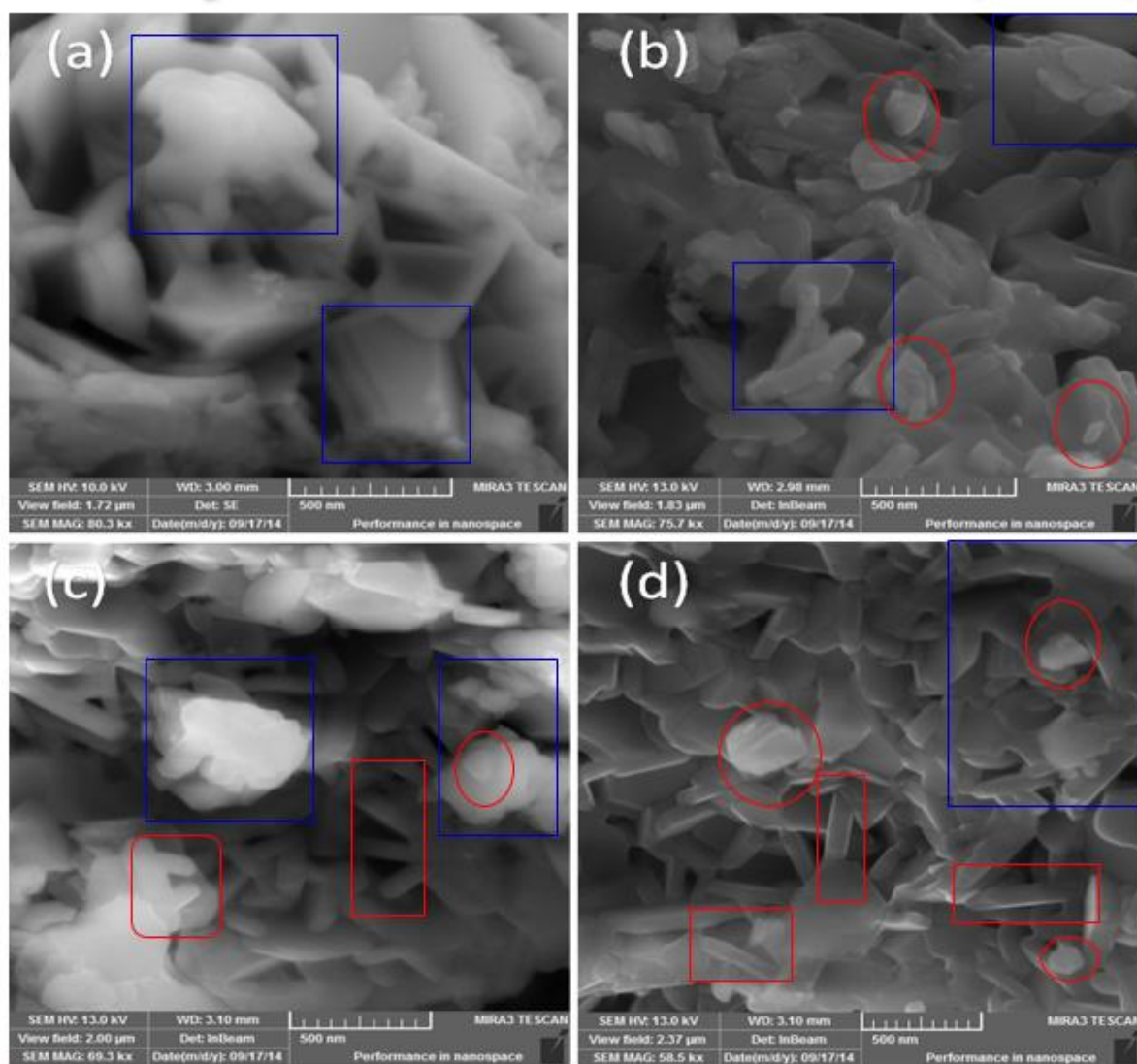


Figura 20 - Imagens de MEV das amostras com $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) e (b) para $x = 0$; (c) (d) para $x = 0.10$.

A amostra com a concentração manganês de $x = 0,28$, apresentou uma morfologia mais regular das partículas, tendendo ao um formato de plaquetas hexagonais. Porém apresentando uma diminuição dos nanobastões. Os comprimentos e diâmetros médios medidos para as partículas foram de 200 e 105 nm, respectivamente. Entretanto, as partículas pertencentes a amostra com concentração de $x = 0,35$, apresentaram um diâmetro médio de 94 nm e um comprimento médio de 184 nm. Foi observado também que as partículas apresentaram uma morfologia mais regular, com formato de plaquetas hexagonais conforme a Figura 22. De um modo geral, foi observado que todas as partículas apresentaram diâmetros inferiores as partículas monodomínio da hexaferrita de bário e estrôncio que é de 460 nm conforme Rezlescu *et al.*, (1999).

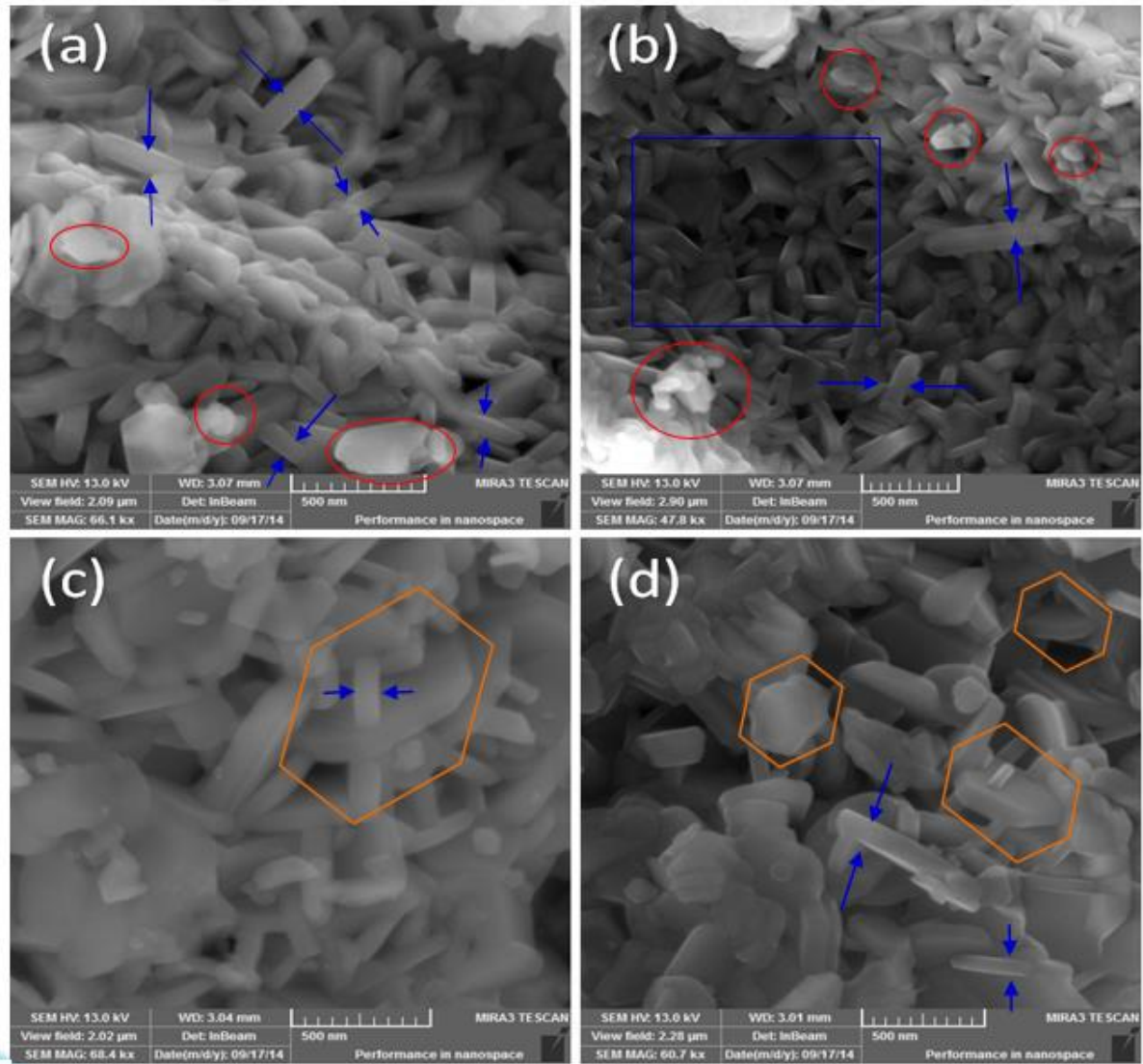


Figura 21 - Imagens de MEV das amostras com $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) e (b) para $x = 0, 21$; (c) e (d) para $x = 0.28$.

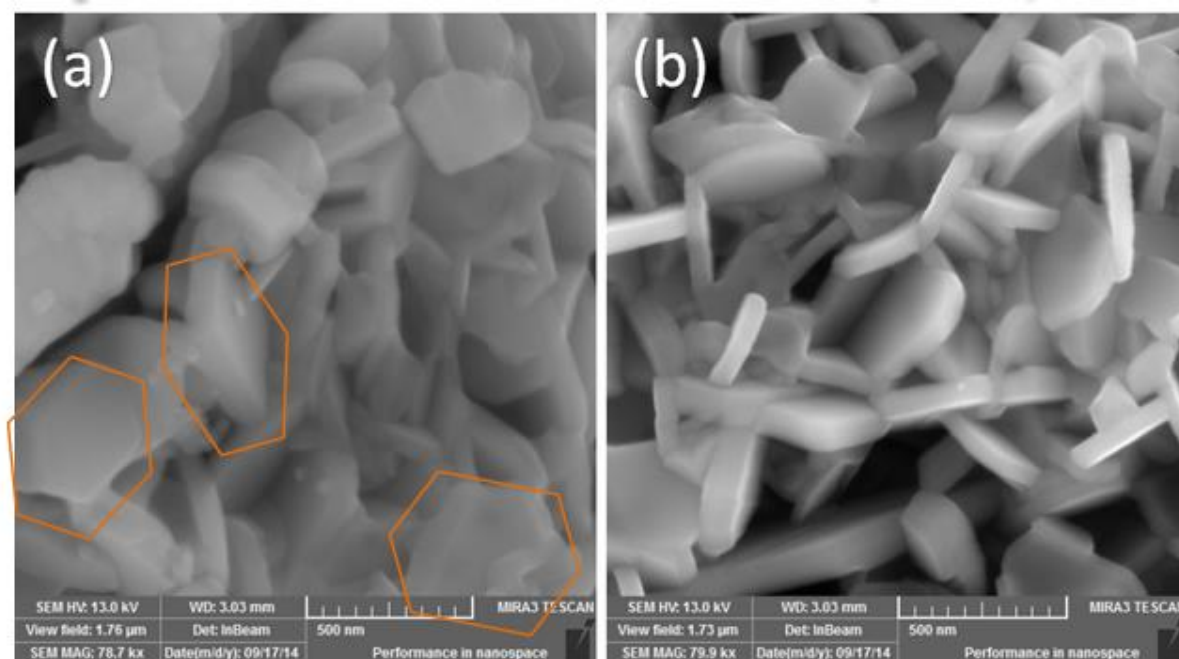


Figura 22 - Imagens de MEV das amostras com $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) e (b) para $x = 0, 35$.

4.4 Difração de raios X

A Figura 23 mostra os padrões de difração de raios X dos pós das cinco amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.10, 0.21, 0.28$ e 0.35) produzidas com um tratamento térmico de 1000°C por 1 h a uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ em ar. As amostras apresentam picos de difração pertencentes aos planos cristalográficos (103), (006), (106), (110), (008), (107), (114), (202), (203), (205), (206), (100), (217), (2011), (218), (307), (220), (2014), (317) estando de acordo com a estrutura hexagonal da hexaferrita de Sr do tipo M pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3\text{mmc}$, que foi identificada pelo padrão ICDD# 202518.

As vacâncias dos íons de oxigênio para a amostra pura e para as dopadas com manganês desenvolveram distorções e stress na estrutura cristalina dando início a formação da fase de carbonato de estrôncio (SrCO_3), presente em todos os difratogramas como pode ser identificado pelo * em aproximadamente 25° .

Foi observado também que os picos pertencentes aos planos (2011) e (218) referente as amostras para $x = 0.21, 0.28$ e 0.35 apresentam um deslocamento para direita de aproximadamente em aproximadamente 3° . Nota-se portanto que as intensidades relativas dos picos foram preservadas para ambas as amostras pura e substituídas.

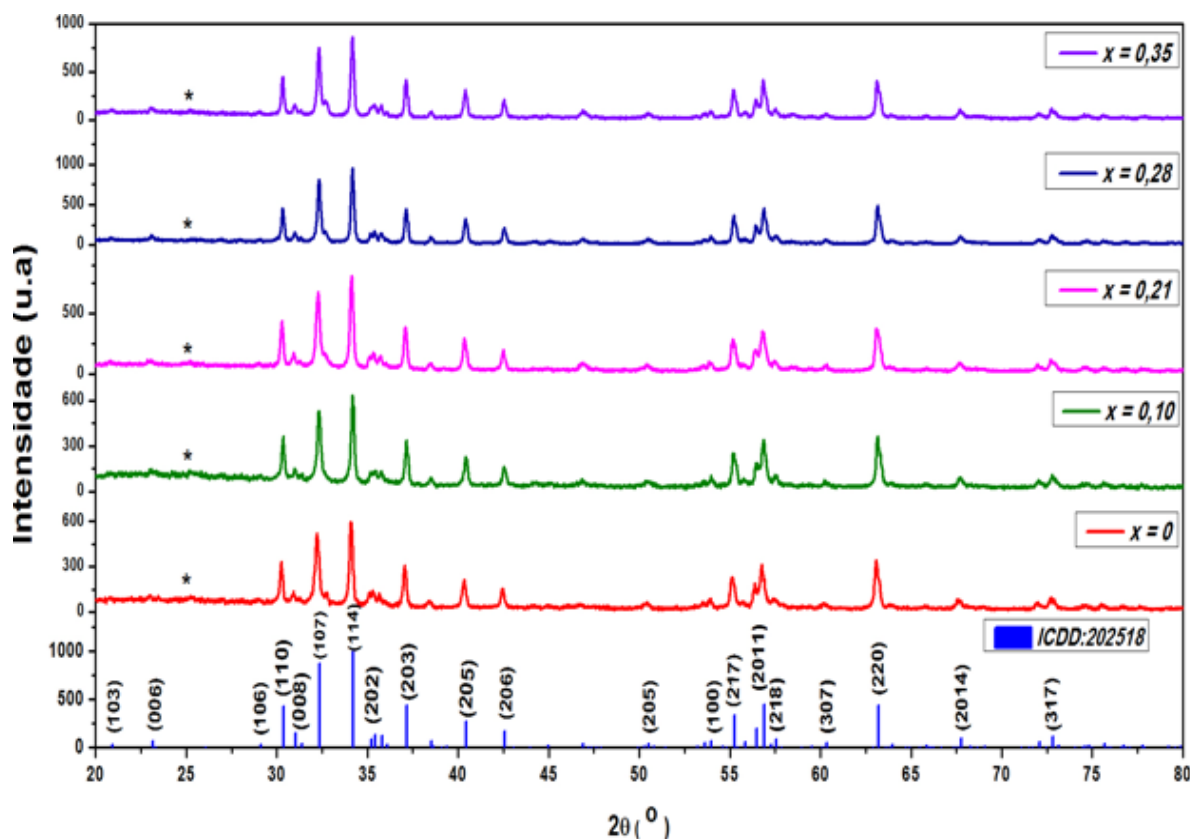


Figura 23 - Padrões de difração de raios X para as amostras para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

4.4.1 Investigação da deformação da estrutura cristalina das nanopartículas da hexaferrita de Sr

O efeito da incorporação do Mn^{3+} na estrutura cristalina da hexaferrita de estrôncio foi estudado por difração em pó de raios X. As Figuras 24, 25, 26, 27 e 28 exibem os padrões de difração de raios X, para as amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$). Os gráficos comparativos presentes em todas as figuras são dos refinamentos realizados pelo método Rietveld. As representações mostradas nas Figuras foram realizada por duas curvas, na qual uma é o ajuste da intensidade calculada (linha cheia em preto) fornecido pelo *software* FullProf desenvolvido por Carvajal, (2013), e os círculos em vermelho são os pontos experimentais das respectivas intensidades observadas.

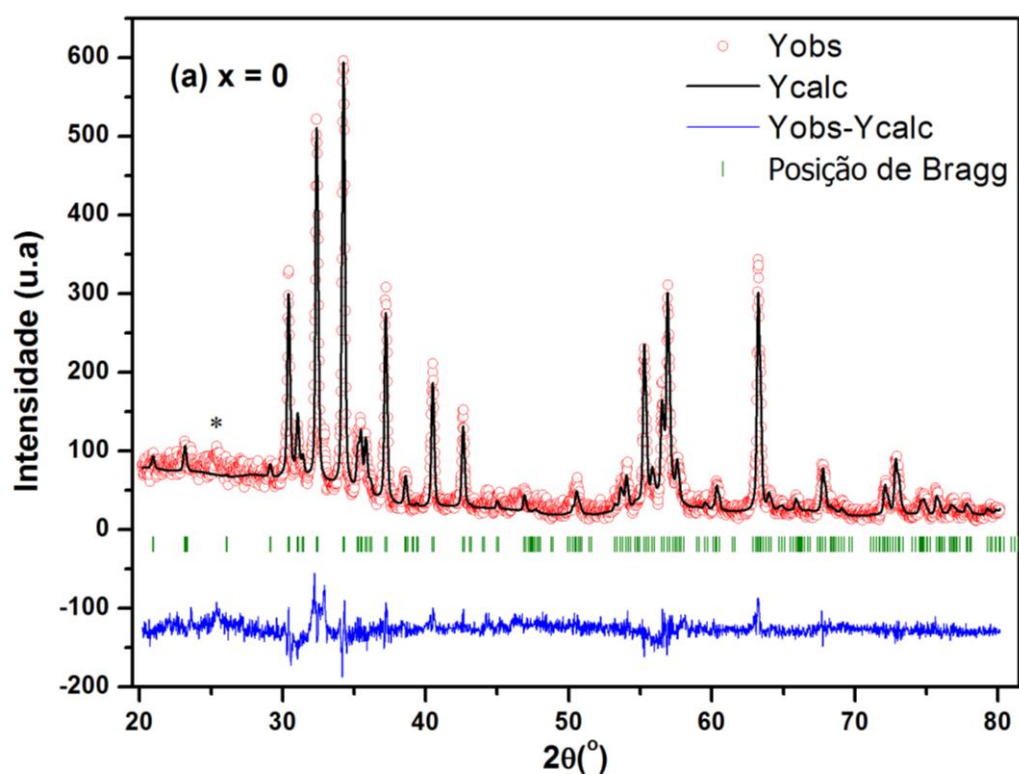


Figura 24 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.

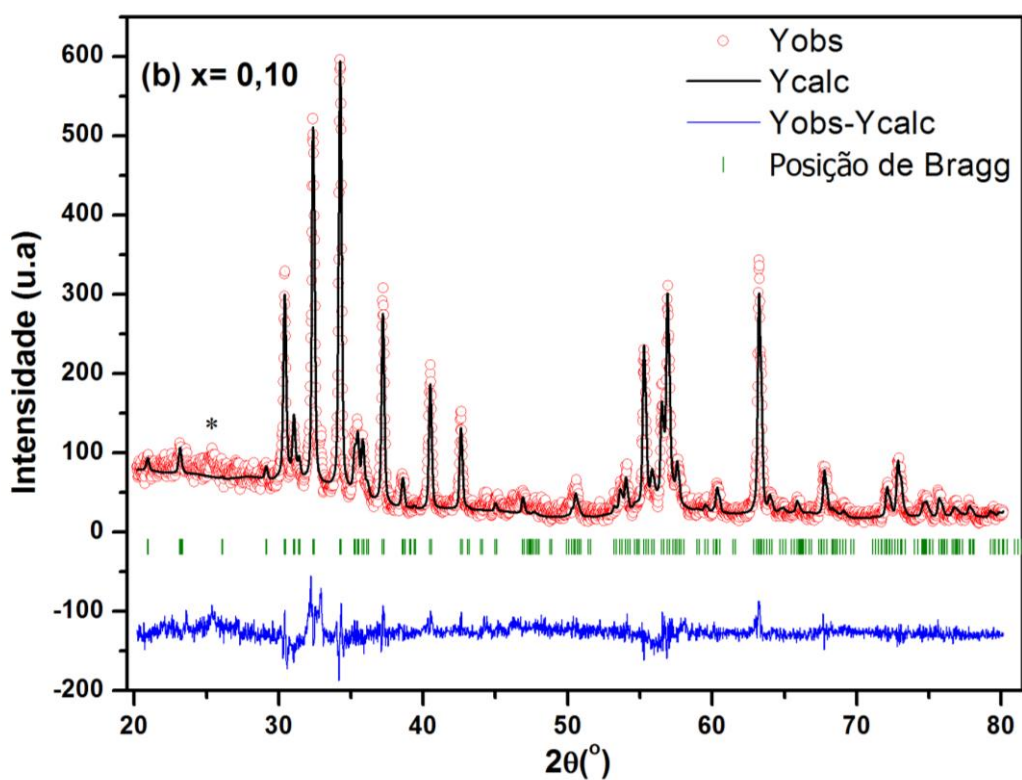


Figura 25 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,10$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.

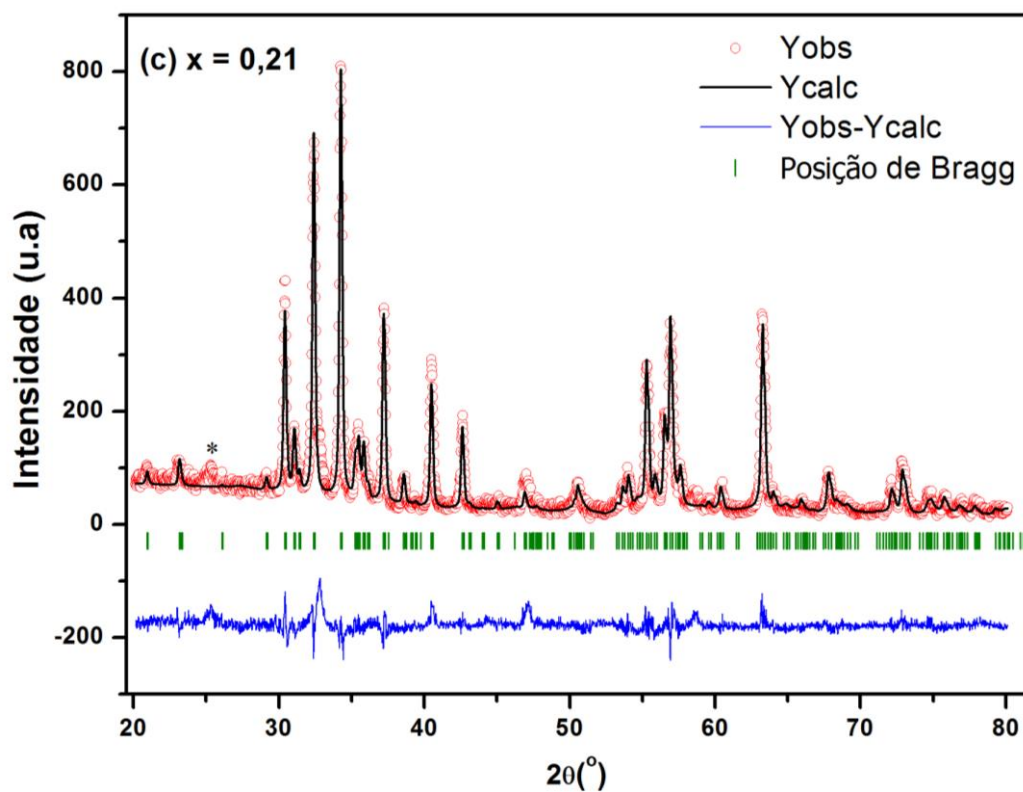


Figura 26 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,21$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.

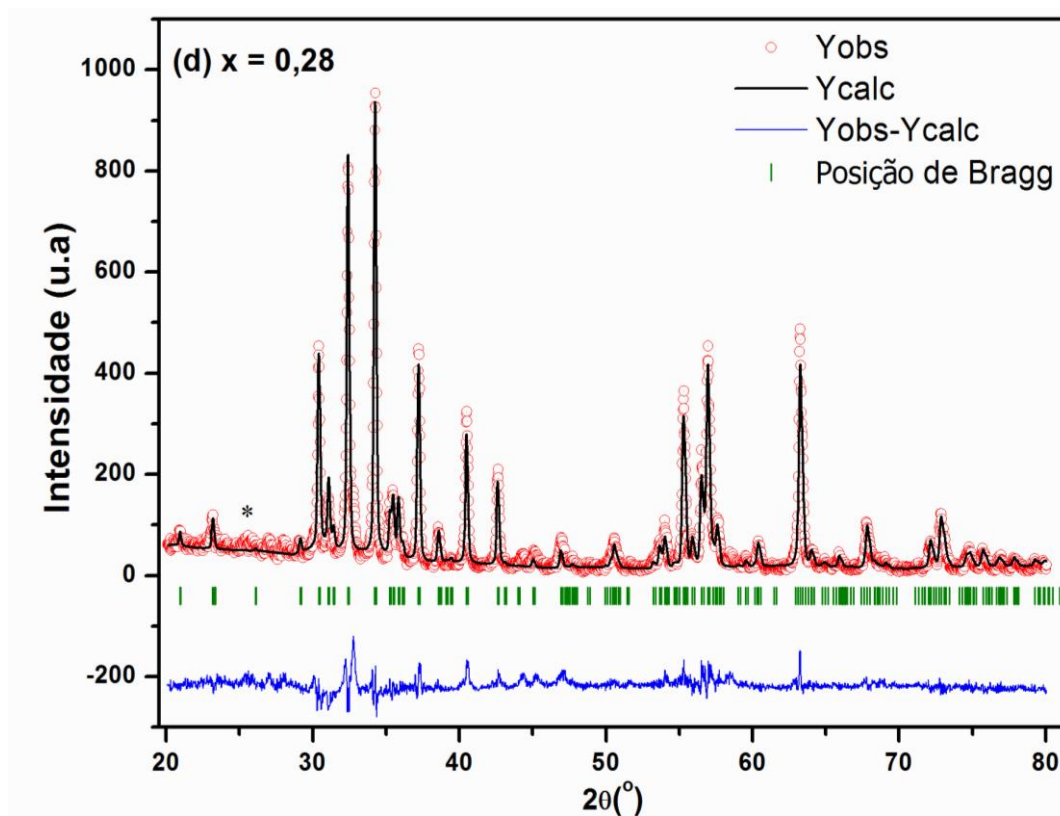


Figura 27 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,28$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.

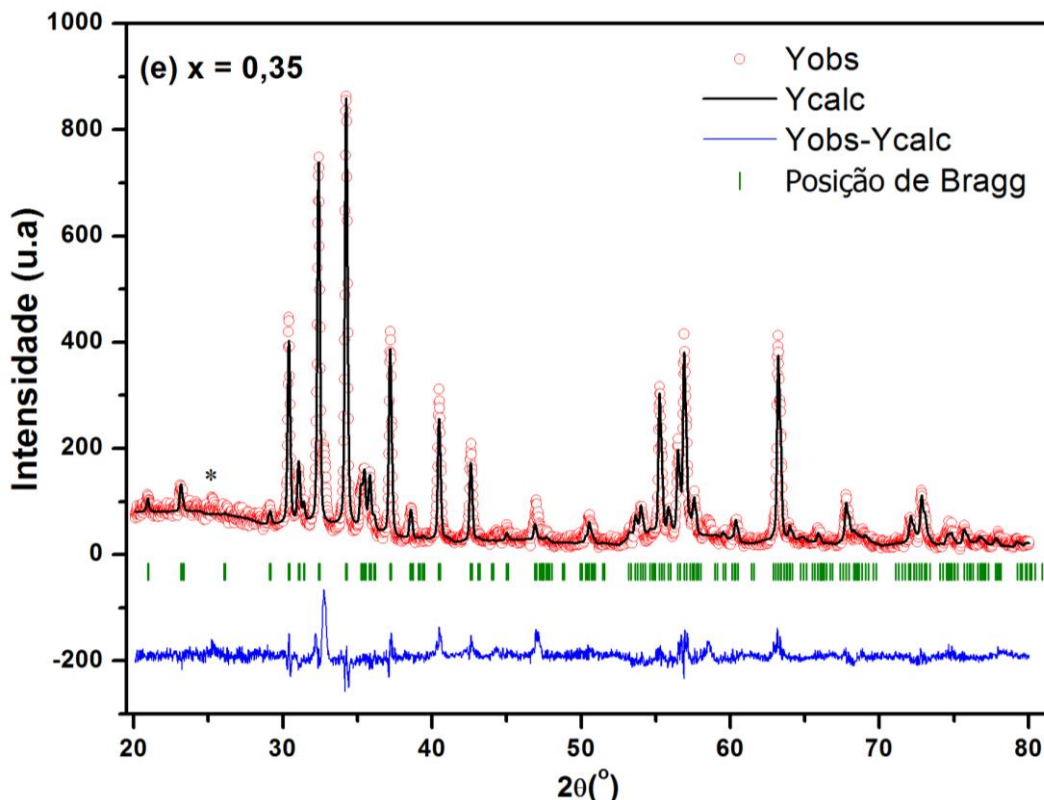


Figura 28 - Padrão do DRX da nanopartícula de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,35$, acompanhado do refinamento obtido pelo método Rietveld.

No entanto, um pequeno pico largo em 2θ cerca de 25° , representado por "*", foi observado em todas as amostras, a presença deste pico é atribuído aos traços de carbonato de estrôncio (SrCO_3) (SIMOES, 2010; JEAN, 2010). Espera-se que o SrCO_3 foi formado durante a primeira decomposição dos xerogéis a 500°C durante 1h. Embora os resultados de DTA-TG sugerem a decomposição completa do $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$ e dos materiais orgânicos entre 370 e 783°C presente na água de coco, a calcinação a 1000°C durante 1 hora não foi suficiente para a completa decomposição dos materiais orgânicos. De fato, é evidente a partir das análises DTA-TG que uma grande quantidade dos materiais orgânicos deve ter sido decomposta até a temperatura de 1000°C . No entanto, seria necessário um tempo de calcinação maior que 1 h para evitar a formação de carbonatos. Os parâmetros de rede obtido das amostras dopadas (0,10, 0,21, 0,28 e 0,35) foram praticamente iguais a amostra pura, conforme mostrado na Tabela 3. Isto indica que a incorporação do Mn^{3+} na estrutura cristalina não ocasionou nenhuma alteração no volume da célula unitária em virtude da compatibilidade existente entre os dos raios iônicos dos íons de $r^V(\text{Mn}^{3+}) = 0.72 \text{ \AA}$ e $r^V(\text{Fe}^{3+}) = 0.72 \text{ \AA}$.

Tabela 3 - Parametros de rede a , b , e c (em Å); volume (V) (em Å³); tamanho médio dos cristalitos obtido dos resultados de DRX $\langle D_{XRD} \rangle$ (em nm) and microdeformação (ϵ) of SrFe_{12-x}Mn_xO₁₉ ($x = 0.0$ e 0.10).

Amostra (x)	$a = b$	c	Razão (c/a)	V	$\langle D_{XRD} \rangle$	$\epsilon (x10^{-4})$	χ^2
$x = 0$	5,8767 (3)	23,0328 (2)	3,919342	688,88 (8)	52,6 (1)	-9,1	1,33
$x = 0,10$	5,8765 (3)	23,0330 (2)	3,919509	688,84 (8)	46,4 (1)	-11,2	1,19
$x = 0,21$	5,8751	23,0217	3,91852	688,16	-	-	1,42
$x = 0,28$	5,8767	23,0142	3,916177	688,31	-	-	2,26
$x = 0,35$	5,8787	23,0259	3,916835	689,1464	-	-	1,61

Um procedimento mais minucioso na análise da difração de raios X foi realizado, pois existem vários efeitos que devem ser levados em consideração tais como: i) tamanho finito dos cristalitos; ii) defeitos estendidos (como por exemplo falhas ou distorções criada no empilhamento dos blocos S e R presente nas hexaferritas do tipo M); iii) microdeformação criada na rede cristalina, devido os átomos serem deslocados das suas posições iniciais de forma não uniforme, contribuindo para o alargamento dos picos de difração. Os defeitos gerados devido a variação estequiométrica do oxigênio presente na atmosfera aberta, podem aumentar a quantidade de fase amorfa nas amostras de SrFe_{12-x}Mn_xO₁₉ ($x = 0$ e $0,10$), resultando no alargamento dos picos de difração. Portanto, admite-se que o estado de tensão ou compressão no qual se encontra a estrutura cristalina da SrFe₁₂O₁₉, é o principal fator que contribui com a alargamento dos picos. Por isso, se fez necessário uma análise mais apurada dos resultados de difração de raios X das duas amostras estudadas, de tal forma que os efeitos da tensão na rede cristalina fosse levado em consideração. Sendo assim, para a obtenção de um valor mais preciso foi usado o método de Williamson e Hall (WILLIAMSON, 1953), o qual permite analisar qualitativamente o alargamento das linhas de difração devido a ambos os efeitos de micro deformação da rede e o tamanho do cristalito, conforme a seguinte pela equação empírica:

$$\frac{\beta}{\lambda} \cos \theta = \frac{\kappa}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (4.1)$$

onde, ϵ é a microdeformação, D o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação usada, β é a largura a meia altura maxima (FWHM) em uma escala de 2θ , κ é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (neste trabalho, se escolheu $\kappa = 1$ considerando que os cristalitos tenha morfologia esférica) e θ é o ângulo de Bragg respectivamente.

De acordo com a Eq. 4.1, os gráficos de $\frac{\beta}{\lambda} \cos \theta$ versus $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (gráficos de Williamson–Hall (WH)), conforme é apresentado na Figura 24 e 25, foram obtidos usando os picos de

difração mais intensos referente as duas as amostras. Fica claro que as duas amostras apresentam um comportamento linear, este comportamento indica que o tamanho dos cristalitos estudados apresentam uma distribuição homogênea conforme Gonçalves *et al.*, (2012). Pela análise gráfica do ajuste linear, extraímos o valor da microdeformação da rede que foi dada a partir da inclinação da curva, como também extraímos o valor do tamanho médio do cristalito D obtido do intercepto no eixo vertical $\beta \cos\theta/\lambda$. Dos valores calculados para a microdeformação e tamanho médio dos cristalitos através dos gráficos WH, observa-se que a inclinação negativa da reta obtida, indica que existe uma efetiva tensão de compressão na rede, conforme a Figura 29.

Houve uma diminuição no tamanho médio dos cristalitos (de aproximadamente $52,6 \pm 0,1$ nm para $46,4 \pm 0,1$ nm) com a entrada do manganês na rede. Além disso, o método de WH mostrou que a deformação na rede para a amostra pura foi -9.1×10^{-4} , diminuindo para -11.2×10^{-4} para a amostra com $x = 0,10$, conforme a Tabela (3). Esta pequena diminuição no tamanho médio dos cristalitos não pode ser atribuída a uma possível contração da estrutura cristalina da $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, uma vez que a substituição do íon de Fe^{3+} por Mn^{3+} não alterou significativamente os parâmetros de rede da amostra com $x = 0,10$.

No entanto, há um forte indício que a presença do Mn impediu o crescimento de cristais da hexaferrita, conforme relatado para outras ferritas espinéis (BAYOUMY, 2014). Assim, este comportamento pode ser esperado devido à presença de Mn no sistema, o que induziu mais calor libertado durante o processo de crescimento, e, conseqüentemente, o crescimento das partículas foram inibidos devido à diminuição da concentração molecular na superfície do cristal (ZI, 2008).

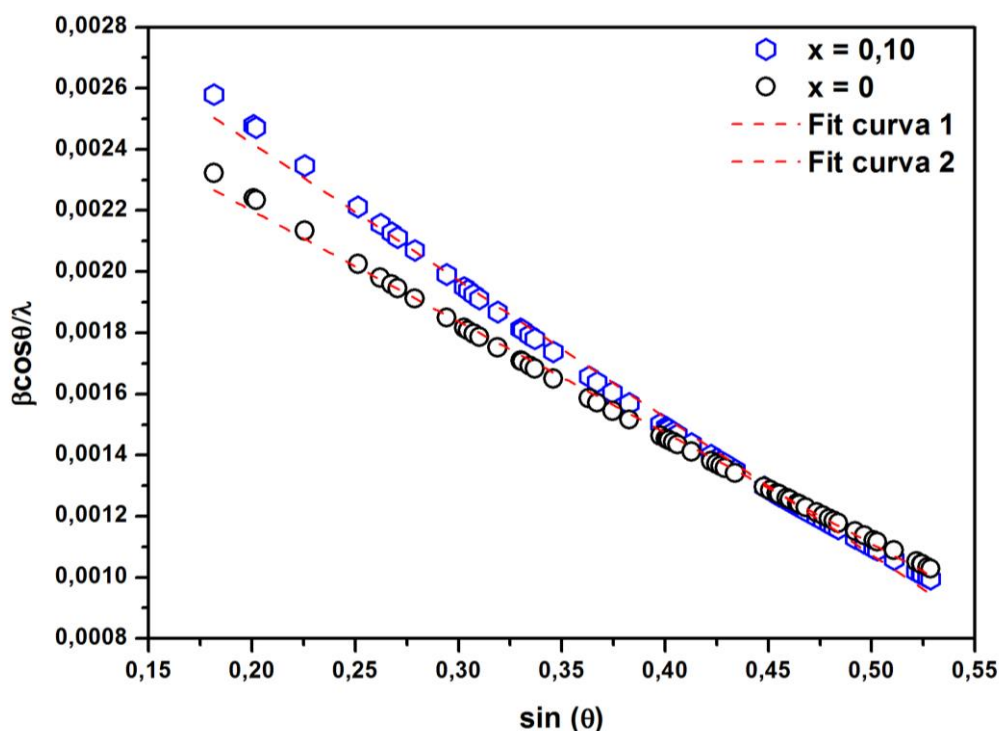


Figura 29 - Gráficos da relação entre $(\beta \cos \theta)/\lambda$ e $(\sin \theta)/\lambda$ para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0$ e $0,10$).

Diferentemente as Figuras 30,31 e 32 não exibiram um comportamento linear para o conjunto de pontos pertencente aos planos cristalográficos. Isto indica que as amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ dopadas com $x = 0,21$, $0,28$ e $0,35$, apresentaram uma distribuição de tamanhos e microstrain heterogênea (GUINEBRETIERE, 2007).

As Figuras 30 e 31 apresentaram um comportamento parabólico com concavidade voltada para cima. Esta característica intrínseca indica que os planos externos, ou seja, as primeiras famílias de planos de difração, apresentam uma microdeformação negativa, o qual indica que a rede cristalina encontra-se em compressão. Porém para os planos em que as distâncias interplanares são menores (planos mais internos) a microdeformação se torna positiva, indicando que a rede cristalina está em expansão (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009).

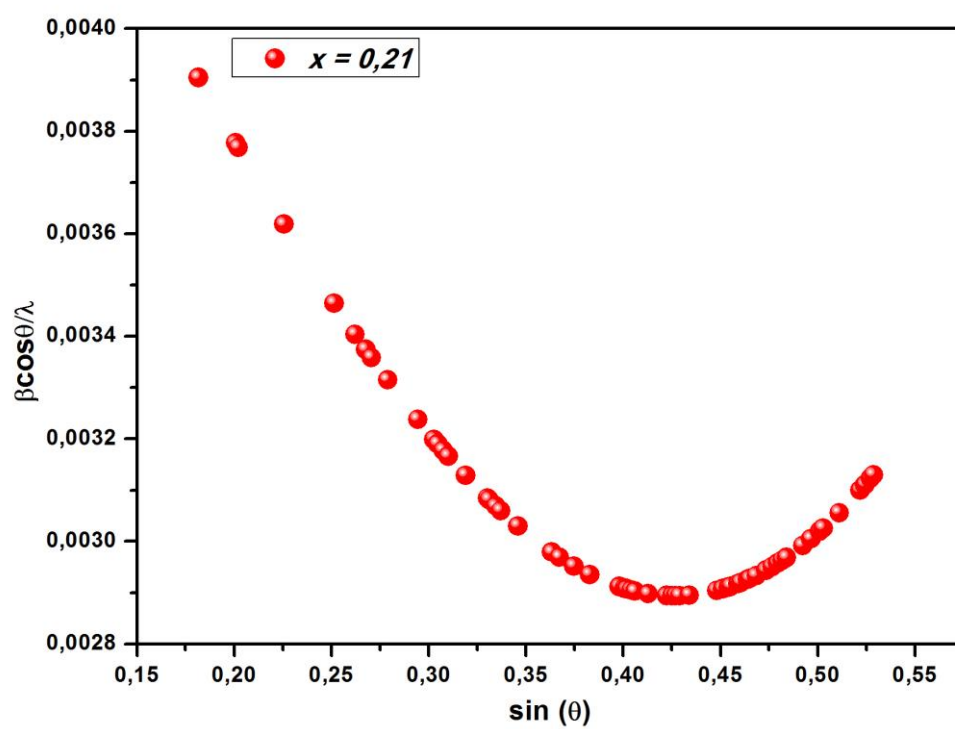


Figura 30 - Gráfico Williamsom-Hall para a amostra $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,21$) calcinadas a 1000°C .

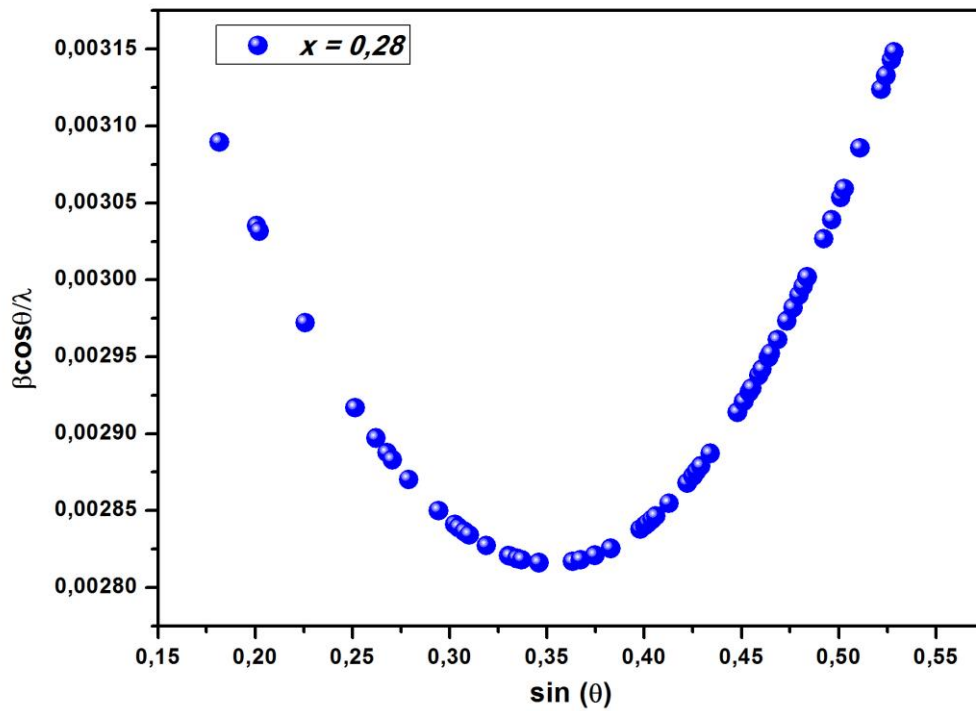


Figura 31 - Gráfico Williamsom-Hall para a amostra $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,28$) calcinadas a 1000°C .

Nota-se que a Figura 32 referente a mostra de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,35$), apresenta comportamento quase linear para os planos mais externos da rede cristalina. No entanto, para planos mais interno, apresenta uma tendência ao comportamento parabólico, ou seja uma distribuição de tamanhos e microstrain quase homogênea (DINNEBIER; BILLINGE, 2008).

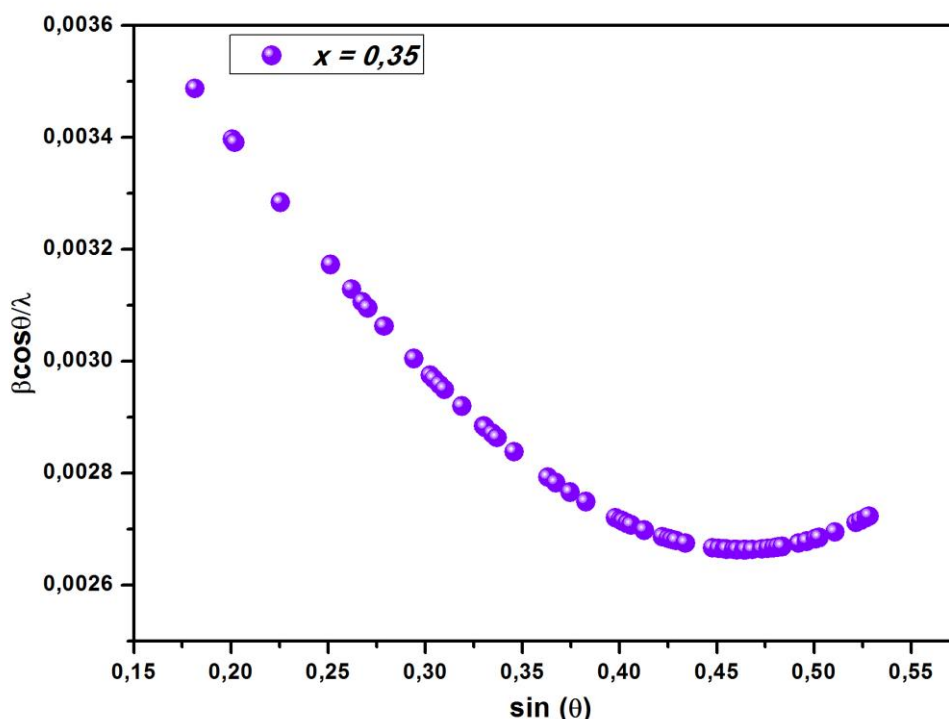


Figura 32 - Gráfico Williamson-Hall para a amostra $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,35$) calcinadas a 1000°C .

Embora haja um isomorfismo estrutural referente as amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ preparados pelo processo sol-gel proteico comparado a outras hexaferritas de estrôncio obtidas por outras rotas conforme Zi *et al.*, (2008), foram observadas nas amostras com $x = 0$ e $0,10$ pequenas diferenças nos comprimentos das ligações entre os íons de Fe^{3+} , O^{2-} e Sr^{2+} . Observou-se também que ambas as amostras apresentaram um aumento na maioria dos comprimentos das ligações (ver Tabela 4) comparado com os resultados publicados por Obradors *et al.*, (1988).

De acordo com os dados exibidos na Tabela 4, os valores dos comprimentos das ligações entre os íons de Sr-O(3) e Sr-O(5) pertencente ao poliedro localizado no bloco R, apresentam distintas variações. Esta mudança pode ser atribuída a presença de uma compressão axial no poliedro do estrôncio (MULLER, 1992; OBRADORS, 1988), provocando compressões induzidas nas ligações entre os íons de O (3) e O (5), afetando as ligações entre os íons vizinhos de Fe (2) e Fe (4) pertencente aos sítios bipiramidal trigonal e octaédrico.

Se observou também que a amostra dopada com $x = 0,10$, apresentou uma diminuição na distância interatômica média entre os íons de Sr - O. Esta redução resultou numa diminuição entre as ligações Fe(2)-O(3), Fe(4)-O(3) e O(3)-O(5) devido a compressão axial exercida pelo poliedro formado pelos átomos de estrôncio.

No entanto, a distorção estrutural no sítio Fe(2) (bipiramidal trigonal) foi maior para a amostra dopada. Este comportamento é atribuído principalmente a uma diminuição da distância interatômica O(1)-O(3), seguido por um aumento na ligação O(3)-O(3), devido a uma repulsão eletrostática. Esta separação interatômica entre o par ligante O(3)-O(3), atua como uma barreira de potencial com uma abertura mínima de 1.895 Å (compatível com o raio iônico do Fe³⁺). Como resultado, os íons de Fe(2) exibem uma rápida difusão de ocupação dinâmica entre as duas posições pseudo-tetragonal 4e (bipiramidal distorcida), a temperatura ambiente (MIKHEYKIN, 2014).

Tabela 4 - Comprimentos de ligação das amostras de SrFe_{12-x}Mn_xO₁₉ (x = 0 e 0,10), obtido a partir do refinamento Rietveld.

Ligações	x = 0	x = 0,10
SrO ₁₂ poliedro		
Sr-O(3) x 6	2,9481	2,9413
Sr-O(5) x 6	2,7647	2,6922
<Sr-O>	2,8564	2,8167
Fe(1)O ₆ , octaédrico		
Fe(1)-O(4) x 6	2,1076	2,1545
Fe(2)O ₅ bipiramidal trigonal		
Fe(2)-O(1) x 1	2,2711	2,4386
Fe(2)-O(3) x 3	1,8983	1,8714
O(1)-O(3) x 1	2,9599	2,9301
O(3)-O(3) x 1	3,2879	32.361
Fe(3)O ₄ , tetraédrico		
Fe(3)-O(2) x 1	1,9555	2,0026
Fe(3)-O(4) x 3	1,7935	1,6896
Fe(4)O ₆ , octaédrico		
Fe(4)-O(3) x 3	2,0278	2,0132
Fe(4)-O(5) x 3	2,0382	2,1535
<Fe(4)-O>	2,033	2,0833
O(3) - O(5)	2,8814	2,8146
Fe(5)O ₆ , octaédrico		
Fe(5)-O(1) x 1	2,0265	1,9859
Fe(5)-O(2) x 1	2,0165	1,9694
Fe(5)-O(4) x 2	2,1347	2,2332
Fe(5)-O(5) x 2	1,9692	2,0557
<Fe(5)-O>	2,0418	2,0888

4.6 Espectroscopia Mössbauer

As Figuras 33 e 34 mostram os espectros Mössbauer medidos a temperatura ambiente para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.10, 0.21, 0.28$ e 0.35). Os espectros foram ajustados com cinco sextetos usando a função Lorentziana 2a, 2b, 4f₁, 4f₂ e 12k correspondendo a presença dos íons de Fe^{3+} nos sítios tetraédrico, octaédrico e bipiramidal trigonal da estrutura hexagonal referente a fase da hexaferrite de Sr. Conforme o modelo de Gorter, segundo Park *et al.*, (2014), a posição dos íons magnéticos e a orientação dos spins na estrutura cristalina se dá pelas interações de super-troca através dos íons de Oxigênio. Estas interações faz os momentos magnéticos dos íons de ferro pertencente aos sítios 12k, 2a e 2b ter os seus spins alinhados paralelamente ao eixo-c cristalográfico numa configuração de *spin up*, enquanto que os spins provenientes dos íons de Fe situados nos sítios 4f₁ e 4f₂ se alinham em sentidos opostos com uma arranjo de *spin down*.

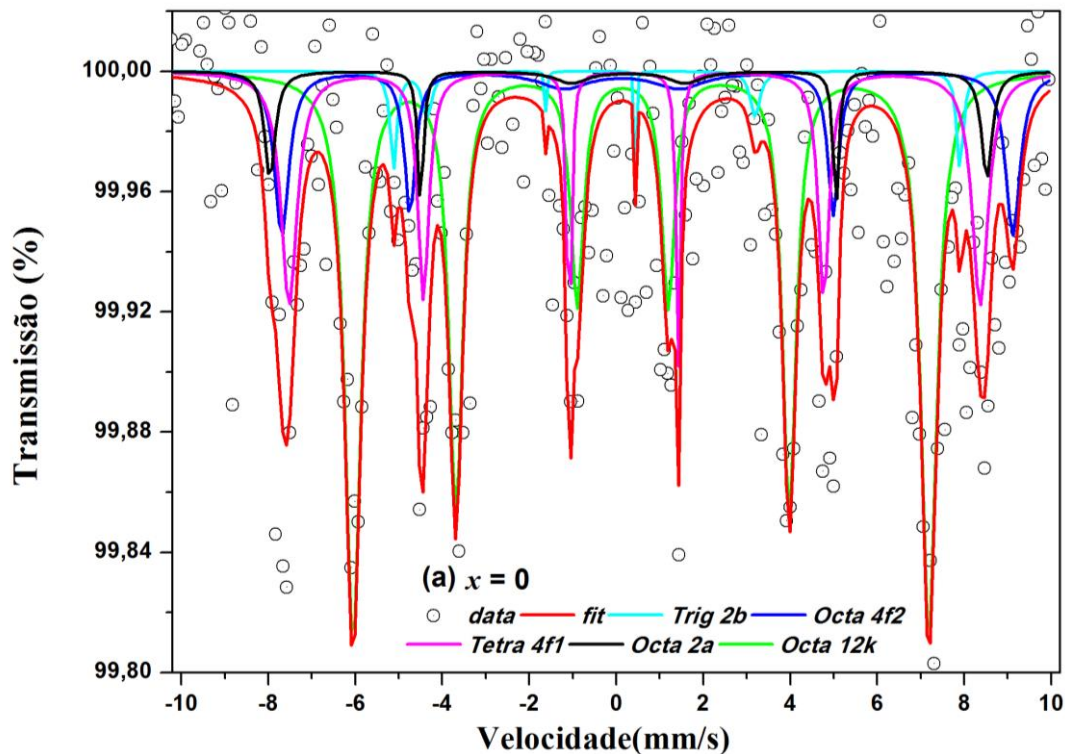


Figura 33 - Espectro Mössbauer das nanopartículas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0$.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros hiperfinos e as ocupações de íons Fe referentes aos cinco sítios obtidos a partir das áreas relativas dos Mössbauer conforme Bsoul *et al.*, 2013. No

entanto, os valores encontrados dos sextetos ressonantes das interações magnéticas para as amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$), obtidos a partir dos espectros referente a soma dos valores pertencente aos sítios $2a + 2b$ e $4f_1 + 4f_2$ e $12k$, foram diferentes das áreas relativas teóricas. Esta diferença é atribuída as desigualdades presentes entre os fatores Lamb-Mössbauer para os diferentes sítios intrínseco a cada amostra conforme Araújo *et al.*, 2013. Nota-se também que para as ambas as amostras as absorções referentes aos sítios com spin down aumentou com a entrada do íon de Mn^{3+} na rede, favorecendo a uma diminuição do momento magnético líquido na estrutura ferrimagnética.

Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer das amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

<i>X</i>	<i>Sítios</i>	<i>HF (T)</i>	<i>QS(mm/s)</i>	<i>IS(mm/s)</i>	<i>Área (%)</i>
0	<i>12k</i>	41,1623	0,4167	0,3551	53,48%
	<i>2b</i>	40,485	1,9697	0,4083	3,91%
	<i>4f2</i>	52,2367	0,5895	0,4189	13,95%
	<i>4f1</i>	49,3845	0,2534	0,2968	22,05%
	<i>2a</i>	51,2298	0,0028	0,2782	6,61%
0,10	<i>12k</i>	41,3183	0,4042	0,3397	49,55%
	<i>2b</i>	40,5563	2,0471	0,251	4,28%
	<i>4f2</i>	51,1383	0,3152	0,3635	15,66%
	<i>4f1</i>	49,6333	0,049	0,2097	23,80%
	<i>2a</i>	51,1628	0,3978	0,6093	3,67%
	<i>Singleto</i>			0,099	3,03%
0,21	<i>12k</i>	41,2385	0,4135	0,3437	50,44%
	<i>2b</i>	40,2972	2,1214	0,3029	6,40%
	<i>4f2</i>	50,5826	0,4174	0,4658	14,82%
	<i>4f1</i>	49,4512	0,0298	0,2018	20,91%
	<i>2a</i>	50,9327	-0,1023	0,3469	2,68%
	<i>Singleto</i>			0,1653	4,74%
0,28	<i>12k</i>	41,2197	0,4225	0,3843	51,45%
	<i>2b</i>	40,1661	2,0795	0,2665	5,92%
	<i>4f2</i>	50,6481	0,4742	0,488	11,05%
	<i>4f1</i>	49,422	0,0567	0,2039	20,89%
	<i>2a</i>	50,8879	0,0985	0,3229	8,95%
	<i>Doubleto</i>		0,6671	0,2784	1,75%
0,35	<i>12k</i>	41,2062	0,4084	0,3535	49,76%
	<i>2b</i>	40,3081	2,1155	0,2987	4,82%
	<i>4f2</i>	50,5702	0,4549	0,427	15,66%
	<i>4f1</i>	49,42	0,0067	0,2385	24,09%
	<i>2a</i>	50,8976	-0,1074	0,3191	1,78%
	<i>Singleto</i>			0,1714	3,89%

Comparando os valores das respectivas ocupações dos íons Fe^{3+} nos sítios da estrutura hexagonal para a amostra $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0$), verifica-se que os íons Fe^{3+} tem uma preferência de ocupação nos sítios 12k, 4f₁, 4f₂ e algumas ocupações nos sítios 2a e uma menor preferência na ocupação para os sítios bipiramidal trigonal (2b). Estes resultados demonstram que as partículas hexagonais são formadas e crescem através da acomodação colunar na direção do eixo c, os sítios com altas simetrias cristalográficas são preenchidos com prioridade pelos íons de Fe^{3+} . Este aumento no parâmetro c pode ser devido a ocupação incompleta no sítio 2b.

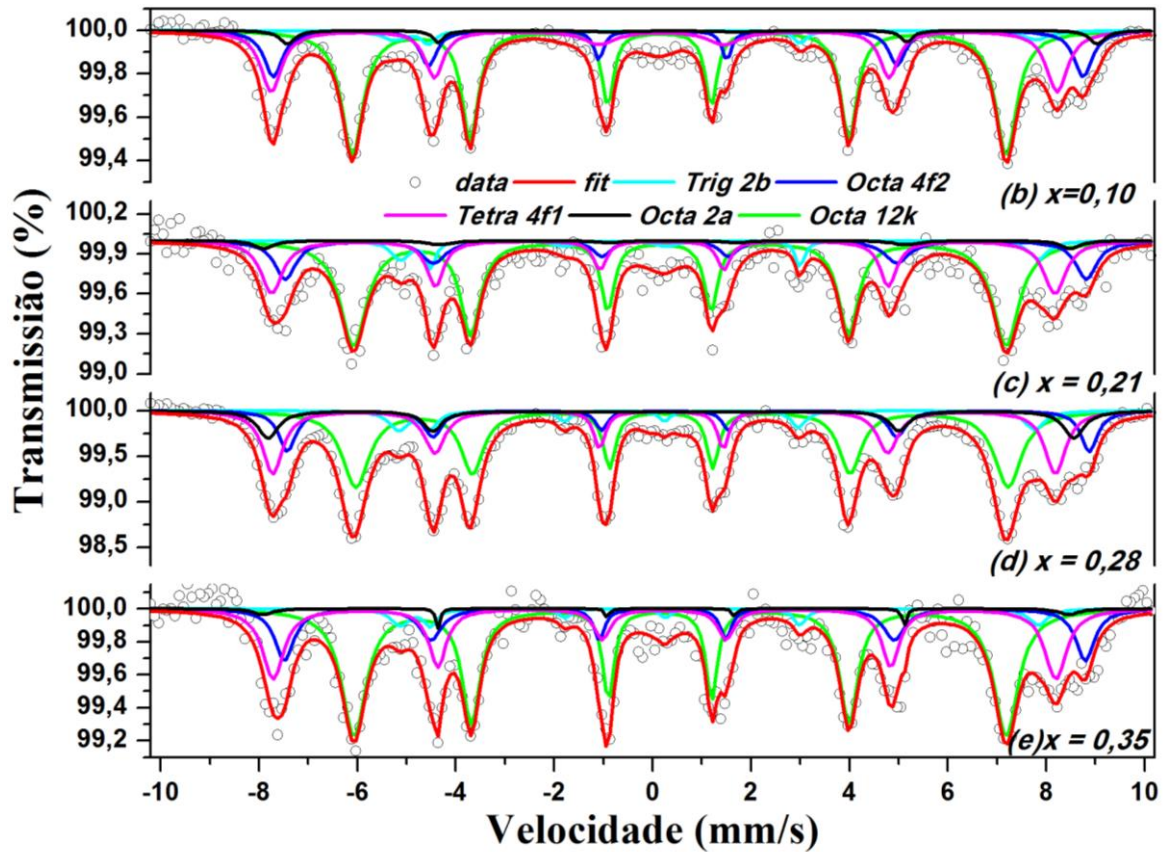


Figura 34 - Espectro Mössbauer das nanopartículas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com (a) $x = 0,10$; (b) $x = 0,21$; (c) $x = 0,28$ e (d) $x = 0,35$.

Para as amostras de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21$ e $0,35$) fica claro que os íons de Fe^{3+} apresentam uma maior preferência de ocupações nos sítios 12k, 4f₁, 4f₂ e 2b com uma ocupação menor no sítio 2a. Este resultado indica que a entrada do Mn afetou a redistribuição do Fe na rede forçando ele evitar o sítio 2b sem causar nenhuma variação no parâmetro hexagonal c. Porém a amostra com dopagem ($x = 0,28$) apresentou uma propriedade intrínseca similar a amostra pura relacionado as ocupações preferencias nos sítios 12k, 4f₁, 4f₂, 2a e 2b.

A presença do singleto no espectro Mössbauer para as amostras dopadas com ($x = 0,10, 0,21$ e $0,35$), pode ser devido a presença de algumas partículas paramagnéticas que possuem campo magnético hiperfino e gradiente de campo elétrico nulos, contudo não apresentam quebra de degenerescência dos níveis nucleares mas somente um deslocamento devido aos efeitos do deslocamento isomérico e Doppler de segunda ordem. Já a amostra com ($x = 0,28$), fica claro que o espectro apresenta uma componente paramagnética do tipo dubleto, esse dubleto é resultado da interação entre o gradiente de campo elétrico gerado pelos elétrons do próprio átomo e as cargas dos íons da rede cristalina.

A dinâmica nas magnitudes relativas ao campo hiperfino para a amostra pura estão de acordo com Araújo *et al.*, 2013, evoluindo como segue: $H_{hf}(2b) < H_{hf}(12k) < H_{hf}(4f_1) < H_{hf}(2a) < H_{hf}(4f_2)$. Porém, conforme a Figura 35, as amostras de $SrFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ ($x = 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$), verificou-se que a sequência dos valores relativos ao campo H_{hf} são: $H_{hf}(2b) < H_{hf}(12k) < H_{hf}(4f_1) < H_{hf}(4f_2) < H_{hf}(2a)$, observa-se que está inversão na ordem dos valores do campo hiperfino em relação a amostra pura para os sítios $4f_2$ e $2a$ indica que a substituição do manganês deu origem a uma pequena diferença nas interações de *supertroca* induzindo a existência de uma desordem de configuração local nas inter e intra subredes, conduzindo a uma pequena perturbação nas interações magnéticas, tendo como consequência a mudança na ordem colinear dos blocos para uma configuração de spin canted localizado conforme Patton e Liu (1983).

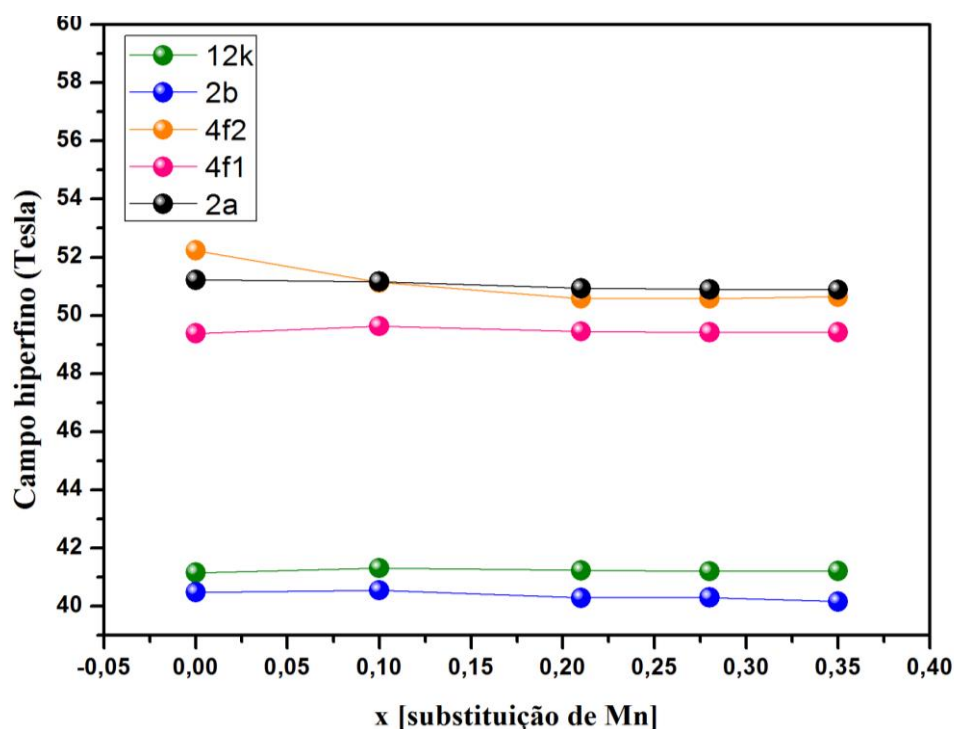


Figura 35 - Campo Hiperfino em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

Da Tabela 5 nota-se que ocorreram algumas variações no deslocamento quadripolar elétrico (Δ) com a concentração de Mn na rede. Entretanto, observa-se da Figura 36 que o valor de Δ para as amostras dopadas com ($x = 0,10$ e $0,28$) referente aos sítios 2a foram maiores que o valor de Δ para a amostra pura, este aumento em Δ pode estar associado com a distorção dos oxigênios que formam o octaédrico devido a substituição dos íons Fe^{3+} por íons Mn^{3+} . Contudo os altos valores de Δ para todas as amostras as referente aos sítios (2b), é devido provavelmente a forte quebra de simetria do ambiente bipiramidal trigonal conforme Solovyova *et al.*, (2013).

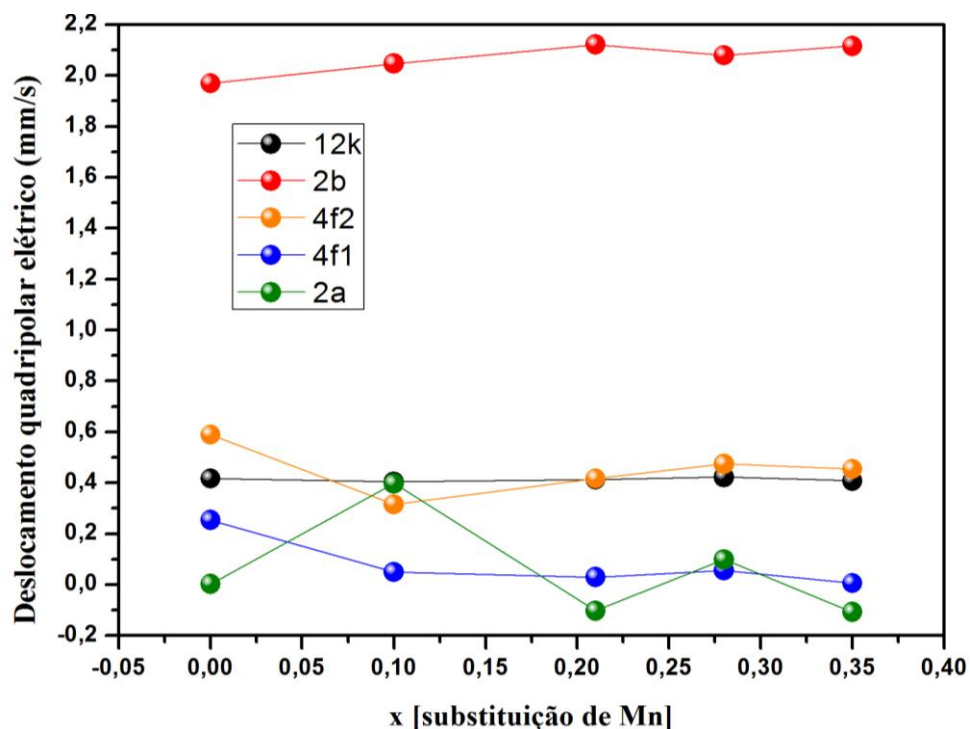


Figura 36 – Deslocamento quadripolar elétrico em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

Conforme a Figura 37, os valores referentes ao deslocamento isomérico (δ) para todas as amostras estão no intervalo de 0.20 – 0.60 mm/s, indicando que os íons de ferro presentes nas hexaferritas estão no estado de oxidação Fe^{3+} . Observa-se também que valores de (δ) referente ao sítio ($4f_1$) para todas as matrizes estudadas são menores que 0.3 mm/s, com isso pode-se inferir que o íon Fe^{3+} encontra-se numa configuração *high-spin*. Os valores de (δ) relacionado ao sítio (2b) para todas as amostras dopadas foram menores que o valor de (δ) da amostra pura, esta diferença pode estar relacionado ao ambiente químico e cristalográfico do sítio (2b), devido à proximidade desse sítio com os íons Sr^{2+} . Em ambas as amostras $\delta(2b) < \delta(4f_2)$ indicando que a proximidade desses sítios com o íon Sr^{2+} não causaram mudanças significativas, mesmo com a entrada do manganês na rede.

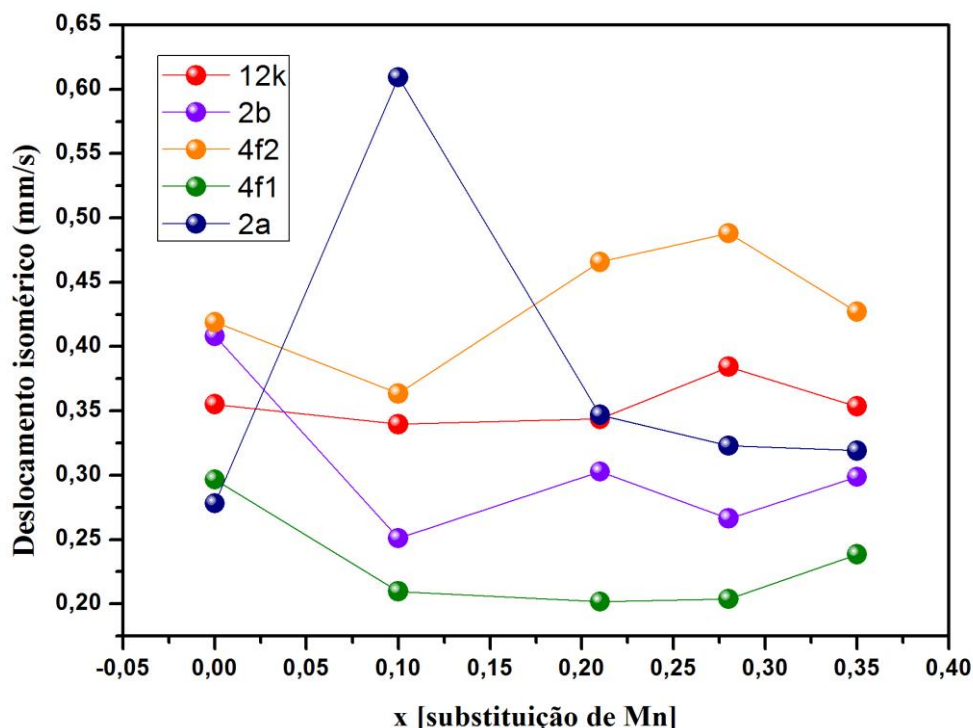


Figura 37 - Deslocamento isomérico em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

4.7 Propriedades Magnéticas

4.7.1 Curva de Histerese Magnética (M x H)

As propriedades magnéticas tais como, o campo coercitivo (H_c), magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e fator de quadratura (M_r/M_s) das amostras em forma de pó das hexaferritas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ pura e substituídas por Mn para $x = 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$, foram quantificadas com a ajuda do MPMS Squid medido a temperatura ambiente com um campo máximo aplicado de 70 kOe. As Figuras 38 e 39, exibem as curvas de histereses magnéticas para ambas as amostras pura e dopadas tratadas a 1000°C por 1h. Pode-se ver que todas as curvas M x H apresentam um loop característico chamado de “*constricção*” (SOARES, 2013; LEE, 2006). Nas curvas também é possível perceber um pequeno deslocamento nas curvas de histerese magnéticas, sendo um possível efeito chamado de “*exchange bias*”.

Estes loops constritos surgem devido a um forte acoplamento de dipolo magnético gerado pela proximidade das nanopartículas magnéticas presente nas matrizes. Esta aproximação das nanopartículas proporcionam um campo de desmagnetização adicional,

favorecendo um alinhamento antiparalelo dos spins vizinhos a medida que o campo magnético externo aplicado tende a zero. Este fenômeno físico apresentado pelo conjunto de partículas magnéticas reduz o campo coercitivo do sistema levando a curva de *construção* magnética. Contudo, o possível efeito de *exchange bias*, pode ser provavelmente atribuído a uma camada superficial criada pelas nanopartículas magnéticas. A provável origem desse fenômeno são as alterações nas coordenações atômicas que formam uma camada com spins desordenados com um alto grau de frustração, semelhante a uma camada de vidro de spin conforme Nogués (1999). Essa camada dar origem a um campo interno na amostra, dando um pequeno deslocamento no valor da coercividade intrínseca. Este fenômeno também pode estar relacionado com a distribuição de tamanhos e formas das partículas.

Na Figura 38, são mostradas as curvas de $M \times H$ coletados a temperatura ambiente. A amostra pura apresenta a característica típica de um material ferromagnético duro, por apresentar altos valores no campo coercitivo, magnetização remanente e magnetização de saturação, $H_c = 3,850$ kOe, $M_r = 30,20$ emu/g, $M_s = 63,90$ emu/g, respectivamente, e um fator de quadratura $M_r/M_s = 0,472$. Os valores extraídos da curva de histerese pertencente a amostra dopada para $x = 0.10$, apresenta um campo coercitivo baixo, cujo valor é de 0.250 kOe uma pequena diminuição na magnetização de saturação ($62,60$ emu/g) e consequentemente uma diminuição na magnetização remanente ($28,80$ emu/g) e razão $M_r/M_s = 0,460$. Apresentando um ciclo de histerese muito estreito, característico de um ferromagnético mole ou permeável, por serem facilmente magnetizáveis com a aplicação de um campo externo, e facilmente desmagnetizáveis com a retirada do campo.

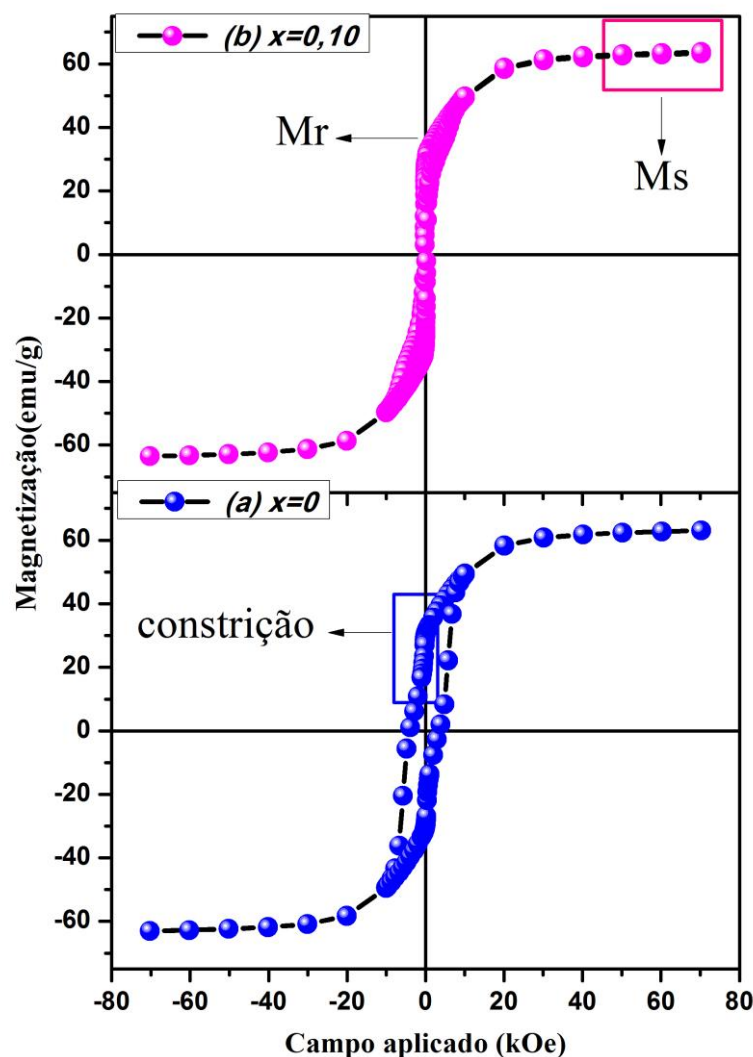


Figura 38 - Curva da magnetização em função do campo magnético aplicado com um campo máximo de 70 kOe a temperatura ambiente para a amostra para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) $x = 0$ e (b) $x = 0,10$.

Os ciclos de histerese referente as amostra dopadas com $x = 0.21$, 0.28 e 0.35 são apresentados na Figura 39. Os valores extraídos das propriedades magnéticas referente a amostra de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com $x = 0.21$ foram: $H_c = 0.860$ kOe, $M_r = 27,86$ emu/g, $M_s = 56.10$ emu/g e um fator de quadratura $M_r/M_s = 0,496$. Esta amostra apresentou uma característica de um material muito utilizado em meios de gravação magnética, por apresentar um ciclo de histerese intermediário, com valores suficientemente médios em M_r e H_c , porém menores que os valores obtidos da amostra pura.

Percebe-se que de acordo com a Figura 39, os valores extraídos das propriedades magnéticas para a amostra com $x = 0.28$ foram: $H_c = 0.214$ kOe, $M_r = 17.03$ emu/g, $M_s = 35.57$

emu/g e $M_r/M_s = 0.478$. Para a amostra com $x = 0.35$ nota-se que os valores da magnetização de saturação, magnetização remanente aumentaram, enquanto que a coercividade e a razão M_r/M_s diminuíram.

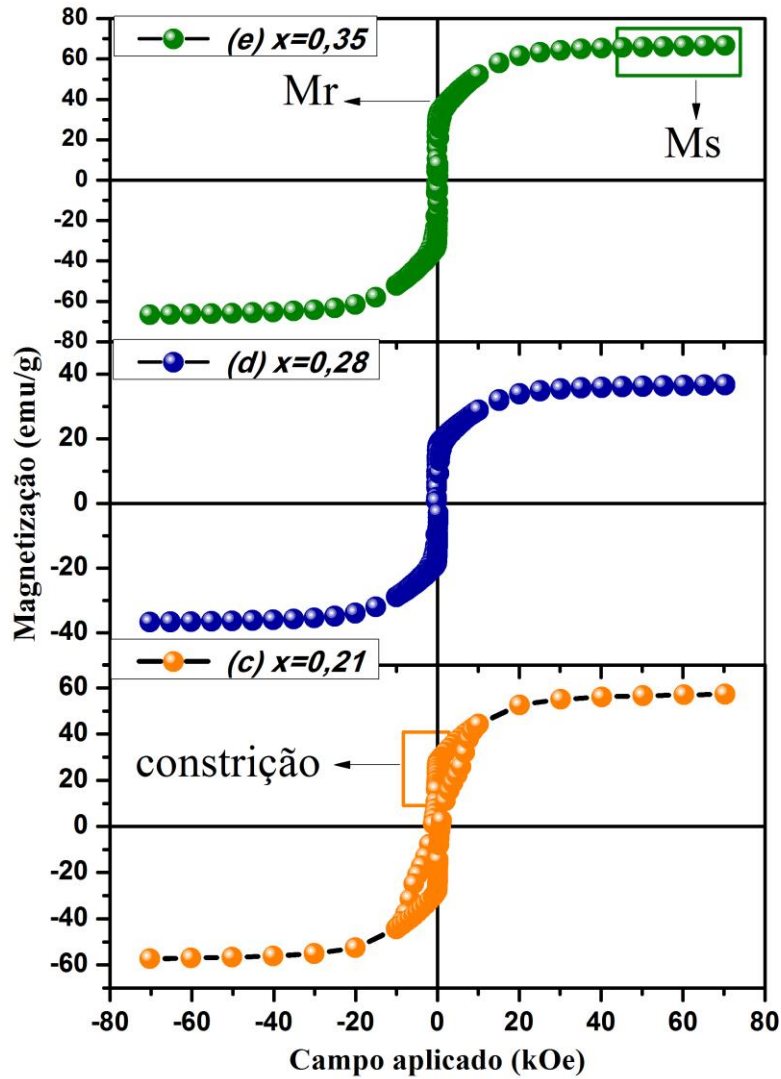


Figura 39 - Curva da magnetização em função do campo magnético aplicado com um campo máximo de 70 kOe a temperatura ambiente para a amostra para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (c) $x = 0,21$; (d) $x = 0,28$ $x = 0,35$.

As Figuras 40 e 41 exibem as variações das propriedades magnéticas, para as cinco amostras das hexaferritas de estrôncio tipo M com $x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$. A Figura 40 mostra a curva obtida dos pontos da magnetização remanente M_r e coercividade H_c em função da concentração de manganês, sendo que a linha que une os pontos serve de guia para os olhos. A substituição dos íons de Mn^{3+} por Fe^{3+} levou a uma diminuição na magnetização remanente

(M_r) das amostras com $x = 0,10, 0,21$ e $0,28$. Esta diminuição está relacionada com o aumento nos comprimentos das ligações entre os íons de Fe – O pertencentes aos sítios cristalográficos das amostras. Este incremento nas ligações causaram reduções nas superposições dos orbitais atômicos enfraquecendo as interações de *super troca* entre os íons de Fe-O-Fe segundo Isalgué, (1986). Este aumento nos comprimentos das ligações podem ser observados entre os íons de Fe(1)–O(4), Fe(4)–O(5), Fe(5)–O(4) pertencentes aos sítios octaédricos, Fe(2)–O(1) (bipiramidal trigonal) e Fe(3)–O(2) (tetraédrico), conforme a Tabela 4 obtida do refinamento realizado para a amostra pura. Porém, o aumento de M_r conforme apresentado pela amostra com $x = 0,35$, pode está relacionado ao aumento do grau de hibridização dos orbitais atômicos s e p devido a diminuição nos comprimentos da ligações entre os íons magnéticos.

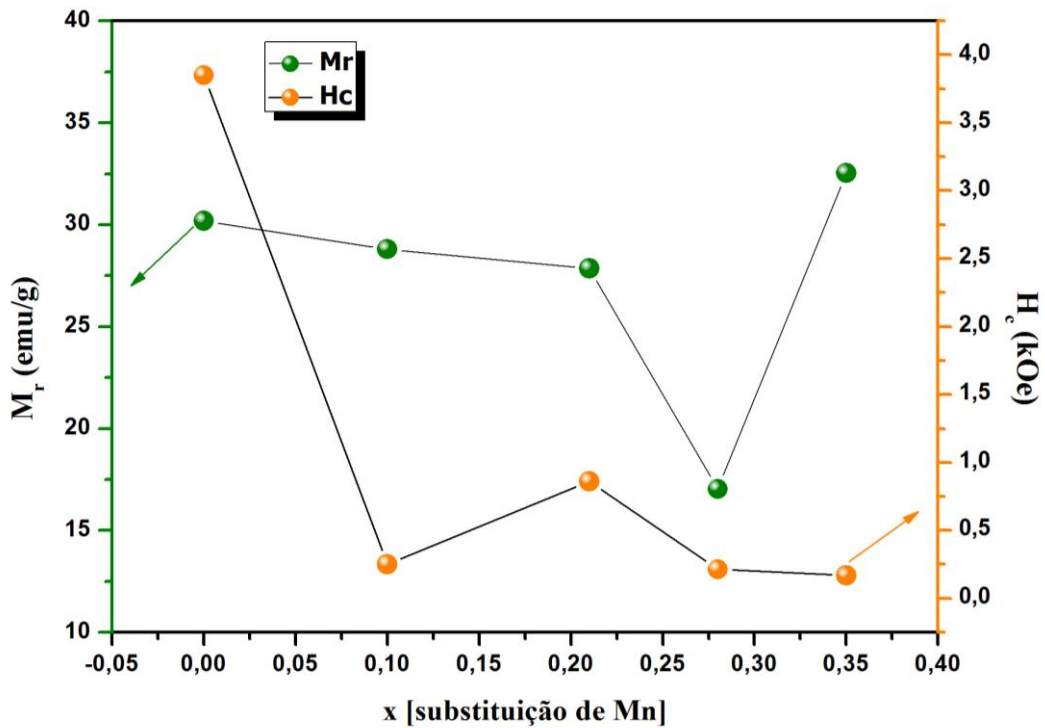


Figura 40 - Curva da magnetização remanente M_r e campo coercitivo em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $SrFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

A diminuição da M_r também pode está relacionada com a diminuição do número dos grãos magnéticos monocristalinos orientados na mesma direção do eixo de fácil magnetização (eixo c), está magnetização remanente pode ser expressa da forma (Faria; Lima, 2005):

$$M_r = \langle \cos \theta \rangle f P \mu_0 M_s, \quad (4.2)$$

onde $\langle \cos \theta \rangle$ é a orientação cristalográfica média dos grãos magnéticos da amostra. Este fator varia de 0,5, para um material em que os grãos estão orientados em todas as direções e até 1,

que representa o caso onde existe uma completa orientação cristalográfica dos grãos. O termo f é a fração volumétrica de grãos o qual pode variar de zero até um ($0 \leq f \leq 1$). E por fim o fator P , que representa a razão entre as densidades teórica (ρ_t) e real (ρ_r), para um material onde há uma completa orientação dos momentos magnéticos, o valor desta densidade fica entre 0,90 a 0,95. Já o aumento da magnetização remanente referente a amostra com $x = 0,28$, mostra que esta concentração de manganês na rede aumenta a orientação dos grãos na direção do eixo c .

As diminuições dos valores do campo coercitivo referentes as amostras dopadas com $x = 0,10$ e $0,35$ conforme a Figura 40, está associado com a diminuição do campo anisotrópico H_A referente a combinação da contribuição positiva relativamente fraca dos sítios $4f_1$ e $4f_2$. Nesses sítios há uma maior ocupação dos íons de Fe^{3+} , acompanhada pela diminuição dos íons Fe^{3+} nos sítios $12k$ que fornecem uma contribuição negativa. Portanto, a competição entre a contribuição positiva e a contribuição negativa para o campo anisotrópico referente aos sítios $2b$ e $12k$, gerou uma diminuição no campo anisotrópico e consequentemente no campo coercitivo para as amostras com $x = 0,21$ e $0,28$, conforme Xu *et al.*, (1990).

As curvas da magnetização de saturação M_s e razão M_r/M_s em função da substituição de Mn para o conjunto das amostras estudadas são mostradas na Figura 41. As amostras com $x = 0,10$, $0,21$ e $0,28$ apresentaram uma diminuição nas respectivas magnetizações de saturação M_s , conforme houve o aumento da concentração de Mn nas respectivas subredes. Segundo Solovyova *et al.*, (2013), o momento de saturação da amostra de hexaferrite de (Sr ou Ba) tipo M, é determinado pela soma algébrica dos momentos magnéticos dos íons em diferentes posições intersticiais em diferentes sítios cristalográficos, expresso da seguinte forma:

$$M_s = M_s(\vec{12k} + \vec{2b} + \vec{2a}) - M_s(\vec{4f_2} + \vec{4f_1}), \quad (4.3)$$

Da expressão (4.3), fica evidente que a diminuição da magnetização de saturação para amostra com $x = 0,10$, resulta da diminuição da concentração de íons ferromagnéticos de Fe^{3+} nos sítios $12k$ e $2a$. Esses sítios pertencem a componente positiva do momento de saturação $M_s = M_s(\vec{12k} + \vec{2b} + \vec{2a})$ e um ligeiro aumento na ocupação do íons de Fe^{3+} nos sítios $4f_1$ e $4f_2$ pertencentes a componente negativa do momento $M_s(\vec{4f_2} + \vec{4f_1})$.

A amostra com $x = 0,21$ apresentou diminuição na saturação, este decréscimo pode estar relacionado com a possível migração dos íons de Fe^{3+} para os sítios $2b$ e $4f_2$, devido ao aumento da população dos íons de Mn^{4+} com momento magnético de $\mu(Mn^{4+}) = 2,6 \mu_B$ nos sítios $2a$ e

12k. Os íons de Mn^{4+} , Mn^{3+} e Fe^{4+} surgem para manter o equilíbrio da carga elétrica (estabilização da energia do campo cristalino) devido a presença do íon de Mn^{2+} na estrutura ferrimagnética conforme Collomb et al., (1987). A amostra com $x = 0,28$, apresentou uma considerável diminuição na M_s cujo valor extraído da curva da $M \times H$ foi de 35,57 emu/g, pode-se inferir que esta diminuição está relacionada com o aumento dos íons de Mn^{4+} nos sítios $4f_1$ e 12k seguidos das diminuições dos íons férricos Fe^{3+} no sítios $4f_2$. Outra possível explicação para a diminuição na M_s e consequentemente na M_r das amostras com $x = 0,10, 0,21$ e $0,28$ está relacionado ao spin “canting”. A medida que os íons de manganês entraram nos sítios do ferro, houve a possibilidade dos spins dos elétrons na matriz magnética se desviar de um arranjo colinear para um arranjo não colinear. Estes desvios nos spins resultam numa redução dos momentos magnéticos assim como na magnetização total da rede, conforme obtido por Ali et al., (2013).

No entanto, o pequeno aumento da magnetização de saturação para a amostra com $x = 0,35$, está relacionado com a ocupação dos íons de Mn^{2+} ($\mu (Mn^{2+}) = \mu (Fe^{3+}) = 5 \mu B$) nos sítios $4f_2$ e o aumento dos íons de Fe^{3+} nos sítios 2b (este sítio fornece uma grande contribuição positiva para a constante de anisotropia magnetocristalina, Bsoul et al., (2013). Esta preferência na ocupação do íon de Mn^{2+} no sítio $4f_2$ surge devido aos íons de Mn apresentarem uma desordem de valência catiônica, podendo assumir as seguintes valências Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} como foi mostrado por Collomb et al., (1987).

A razão entre as magnetizações (M_r/M_s), é chamado de fator de quadratura e fisicamente este fator indica a estabilidade de uma amostra magnética quando é submetida a um campo de desmagnetização (EL-SAYED et al., 2013). A Figura 41 mostra o que os valores para ambas as amostras foram inferiores a 0,5, isto pode ser atribuído as interações dipolar existente entre as partículas. Todos os valores obtidos das curvas de $M \times H$ são mostrados na Tabela 6.

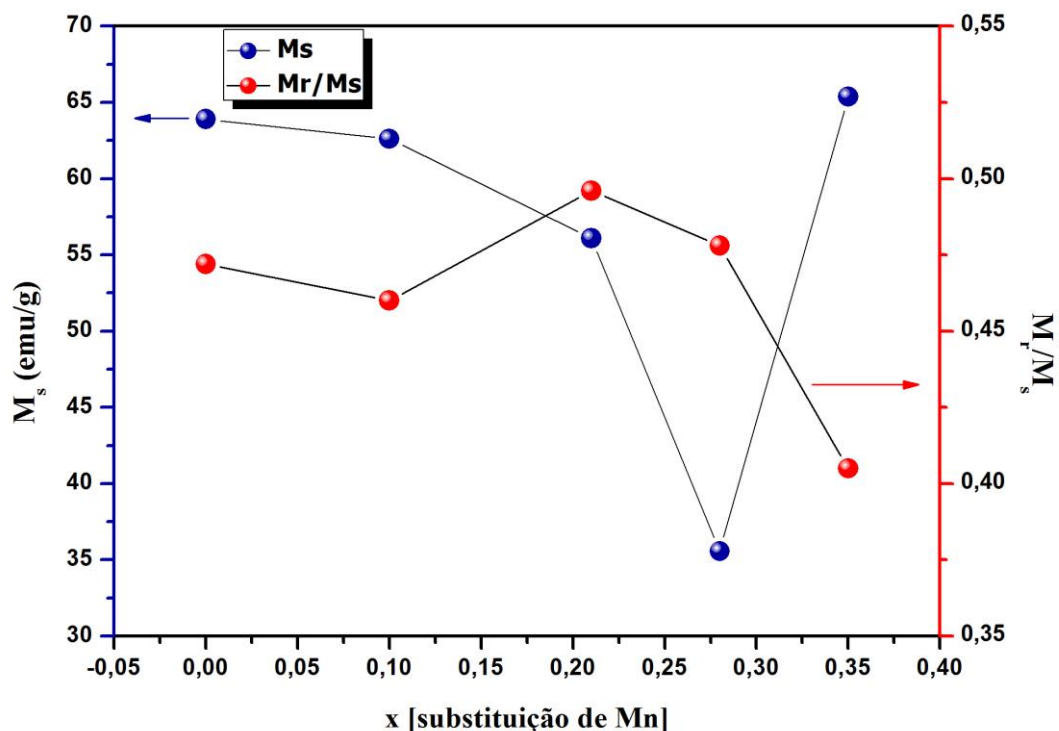


Figura 41 - Curva da magnetização de saturação M_s e razão M_r/M_s em função da concentração de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$).

Tabela 6 - Propriedades magnéticas das amostras de hexaferrita tipo M de Sr ($x = 0, 0,10, 0,21, 0,28$ e $0,35$), produzidas a 1000°C por 1 hora.

Amostras	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	M_r/M_s	$T_c(^{\circ}\text{C})$
($x = 0$)	63,9	30,2	3,85	0,472	455,4
($x = 0,10$)	62,6	28,8	0,250	0,460	443,4
($x = 0,21$)	56,1	27,86	0,86	0,496	421,9
($x = 0,28$)	35,57	17,03	0,214	0,478	410,1
($x = 0,35$)	65,38	32,54	0,168	0,405	-

4.7.2 Curva Termomagnética ($M \times T$)

A Figura 42 apresenta as curvas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$), extraídas de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), com valores de campos aplicados de 100 e 500 Oe variando a temperatura de 30 a 600°C . As curvas obtidas para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,0, 0,10, 0,21$ e $0,28$) apresentaram valores na temperatura de Curie (T_c) no intervalo de $410 - 455^\circ\text{C}$, conforme é representado pela reta tracejada. A ocorrência de ambos os respectivos picos conhecido como “Hopkinson Peak” presentes em todas as amostras em torno da T_c , (MAHMOOD, 2012; POPOV, 1991). Conforme Bsoul *et al*, (2010) a aparência

desses picos estão relacionados a ocorrência de dois fenômenos intrínsecos as amostras: i) há uma forte competição existente entre o aumento da magnetização devido a diminuição do campo anisotrópico, acompanhado da diminuição da magnetização da amostra devido o aumento da temperatura, estas competições geram um pico na magnetização em torno da temperatura de transição magnética; ii) o surgimento desse pico está relacionado a uma certa quantidade de partículas superparamagnéticas presentes em todas as matrizes. Estas partículas superparamagnéticas não foram detectadas na espectroscopia Mössbauer, devido à ausência das componentes magnéticas serem nulas em virtude dos ínfimos tamanhos das partículas. A partir dos resultados obtidos dos refinamentos, pode-se inferir a existência desses partículas nas amostras analisadas.

Portanto, entre a faixa de temperatura 410° C - 450° C, essas partículas apresentam um tempo característico de relaxação térmica muito menor que o tempo necessário de realização das medidas. Entretanto os momento magnéticos dessas partículas são revertidos muitas vezes (estado puramente desbloqueado), em virtude do equilíbrio térmico ou tempo de relaxação térmica ser alcançado.

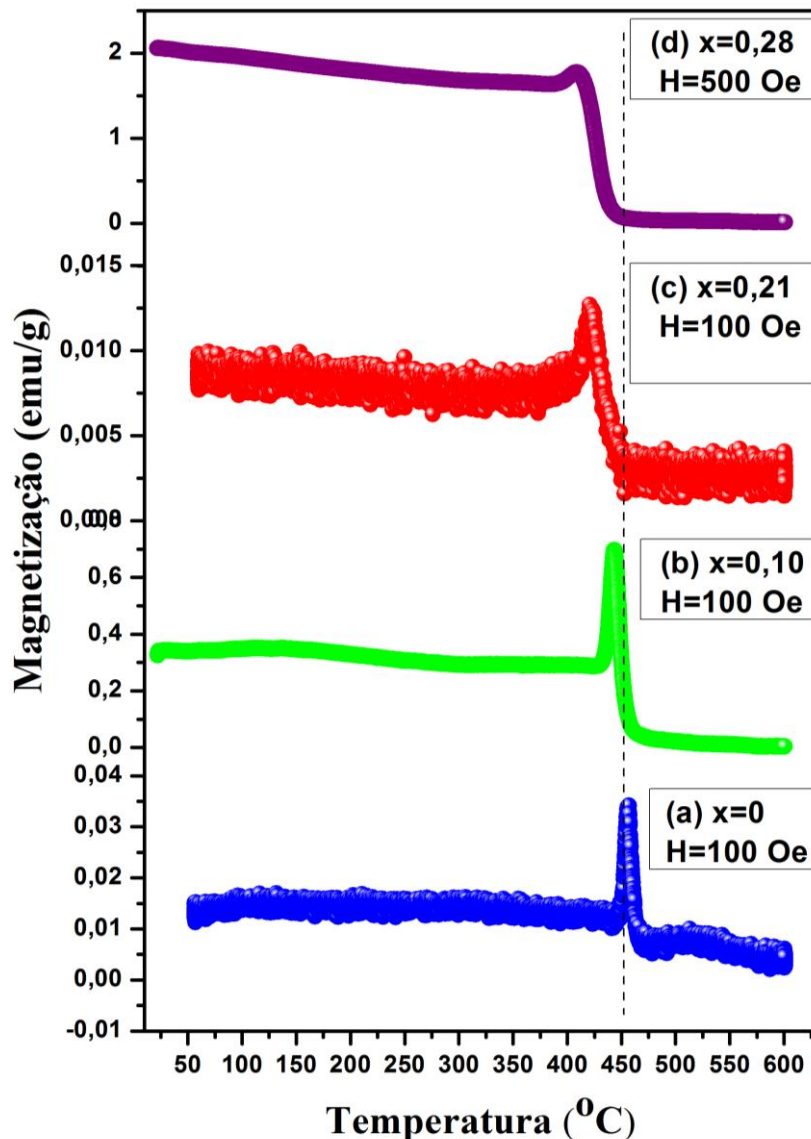


Figura 42 - Curva da magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,21$ e (d) $x = 0,28$ com um campo de 500 Oe.

A Figura 43 mostra a curva da temperatura de Curie (T_c) em função da substituição de Mn para as amostras com $x = 0, 0,10, 0,21$ e $0,28$, estes valores também são mostrados na Tabela 6. Nota-se que as amostras com $x = 0,10, 0,21$ e $0,28$ apresentaram diminuições na T_c de 2,6, 7,3 e 9,8 % em relação a amostra pura. Porém todas as amostras sintetizadas pelo processo sol-gel proteico exibiram valores superiores de 1,3, 17 e 29 % em T_c comparado aos valores encontrados para as hexaferritas de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ com $x = 0, 0,10$ e $0,21$ conforme Abradors *et al.*, (1984). A diminuição observada na temperatura transição magnética em função do aumento do conteúdo de manganês, pode ser atribuído a dois efeitos: i) surge devido a um progressivo enfraquecimento das interações de supertroca existente entre os íons de Fe-O; ii) a entrada do íon de Mn^{3+} força a estrutura magnética sair do ordenamento ferrimagnético colinear do tipo Gorter, para um ordenamento não colinear. A combinação desses dois efeitos

leva a uma diminuição no ordenamento magnético das subredes que com o aumento da temperatura se torna mais intensificado.

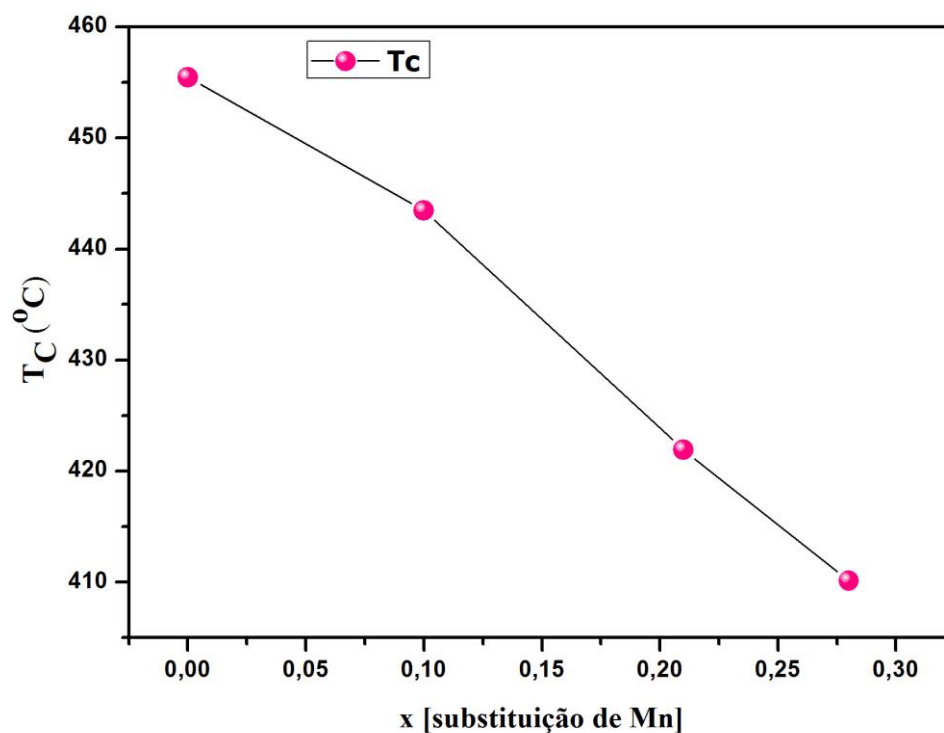


Figura 43 - Curva da temperatura de transição magnética (T_c) em função da substituição de Mn para o conjunto de amostras $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,10, 0,21$ e $0,28$).

Este trabalho teve como foco a produção de nanopartículas $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ pelo processo sol-gel proteico e o estudo de suas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas em função da dopagem. Os resultados obtidos mostraram que a técnica utilizada para a produção das amostras foi eficiente e trazendo grande contribuição ao meio científico.

As análises dos padrões de DRX para todas as amostras obtidas mostram a formação fase referente a ferrita hexagonal do tipo M com grupo espacial $P6_3/mmc$. Para a série $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$, as análises dos refinamentos feitos dos padrões de DRX mostraram que os parâmetros de rede da estrutura cristalina foram praticamente iguais, indicando que a entrada do íon Mn^{3+} não ocasionou nenhuma alteração no volume da célula unitária. Dos gráficos de Williamson-Hall foi observado que a partir de um certo valor de concentração do dopante ($x = 0,21, 0,28$ e $0,35$), as amostras apresentaram uma distribuição de tamanho e microdeformação anisotrópica (heterogeneidade).

As medidas de FTIR indicaram a formação da hexaferrita de estrôncio, devido à presença das três principais bandas de absorção $435 - 535 \text{ cm}^{-1}$ e 595 cm^{-1} , conforme relatado na literatura. Nessas amostras foi observado, através das imagens de MEV que as partículas apresentavam morfologias e tamanhos diferentes quando estas foram obtidas com concentrações diferentes de dopante. Com o aumento da concentração do dopante as partículas passaram de uma morfologia irregular e arredonda para uma morfologia de bastões e plaquetas hexagonais. Também foi observado que a dopagem teve forte influência no aumento do tamanho e nos diâmetros das partículas.

As medidas de espectroscopia Mössbauer mostraram distintas ocupações preferenciais dos íons de Mn^{3+} nos sítios da estrutura cristalográfica, tendo papel importante nas interações hiperfinas, e consequentemente induzindo uma desordem de configuração local nas subredes magnéticas devido a uma pequena perturbação nas interações de supertroca, conduzindo a uma mudança na ordem colinear dos blocos para uma configuração de spin canted localizado.

Por fim, as medidas magnéticas das amostras apresentaram comportamento ferromagnético a temperatura ambiente. Das curvas de M vs H foi observado um fenômeno chamado de “*constricção*”, este fenômeno surge devido a um forte acoplamento de dipolo magnético gerado pela proximidade das nanopartículas magnéticas, levando a uma redução considerável do campo coercitivo. As amostras com dopagem de $0,21$ e $0,28$ apresentaram

valores de magnetização se saturação baixo (em torno de 40 emu/g) em relação ao encontrado na literatura. Os fatores de quadraturas encontrados foram inferiores a 0,5, indicando que ambas as amostras não apresentam boa estabilidade magnética quando submetida a um campo de desmagnetização. Sendo observado também das curvas de M vs T que houve uma diminuição na temperatura de transição magnética com o aumento da concentração de manganês.

A motivação para dar prosseguimento neste trabalho é através de um estudo em altas e baixas temperaturas para sondar a instabilidade da estrutura magnética de Gorter. E finalmente, pretende-se estudar as propriedades magnéticas e elétricas das hexaferritas em forma de filmes finos depositado por pulverização catódica.

ACCHAR, W. **Materiais Cerâmicos: caracterização e aplicações**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN: EDUFRN, 2006.

AMELINCKX. S.; DYCK, D. Van; LANDYUT, J. Van; TENDELOO, G. Van. **Electron Microscopy: Principles and Fundamentals**. 1 ed. Willey VCH Weinheim, 1997.

AULOK, W. H. Von. **In Handbook Of Microwave Ferrites**. New York: Academic Press, 1965.

ALPHAMAG. Disponível em < <http://www.alphamag.com.br/informacoes.php> >. Acessado em 20 de JULHO de 2015.

ASHIQ, M. N.; SHAKOOR, S.; HAQ, M. N.; WARSI, M. F.; ALI, I.; SHAKIR, I. Structural, electrical, dielectric and magnetic properties of Gd-Sn substituted Sr-hexaferrite synthesized by sol-gel combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 374, p. 173-178, aug. 2014.

ABBAS, W.; AHMAD, I.; KANWAL, M.; MURTAZA, G.; ALI, I.; KHAN, M.A.; AKHTAR, M.N.; AHMAD, M. Structural and magnetic behavior of Pr-substituted M-type hexagonal ferrites synthesized by sol-gel autocombustion for a variety of applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 374, p. 187-191, aug. 2014.

ALI, I.; ISLAM, M.U.; AWAN, M.S.; AHMAD, M.; ASHIQ, M. N.; NASEEM, S. Effect of Tb³⁺ substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol-gel auto-combustion technique. **J. Alloys Compd**. v. 550, p. 564-572, 2013.

ALAM, R.S.; MORADI, M.; ROSTAMI, M.; NIKMANESH, H.; MOAYEDI, R.; BAI, Y. Structural, magnetic and microwave absorption properties of doped Ba-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 381, p. 1-9, dec. 2014.

ARAUJO, J.H.; SOARES, J.M.; GINANI, M.F.; MACHADO, F.L.A.; CUNHA, J.B.M. Mössbauer and magnetic study of nanocrystalline strontium hexaferrite prepared by an ionic coordination reaction technique. **J. Magn. Magn. Mater**. v. 343, p. 203-207, 2013.

BSOUL, I.; MAHMOOD, S.H.; LEHLOOH, A. F.; AL-JAMEL, A. Structural and magnetic properties of SrFe_{12-2x}Ti_xRu_xO₁₉. **J. Alloys Compd**. v. 551, p. 490-495, 2013.

BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 3. ed. New York: Oxford University Press, 2007.

BAYOUMY, W.A.A. Synthesis and characterization of nano-crystalline Zn-substituted Mg-Ni-Fe-Cr ferrites via surfactant-assisted route. **J. Mol. Struct**. v. 1056, p. 285-291, 2014.

BANIASADI, A.; GHASEMI, A.; NEMATI, A.; GHADIKOLAEI, M. A.; PAIMOZD, E. E. Effect of Ti–Zn substitution on structural, magnetic and microwave absorption characteristics of strontium hexaferrite. **J. Alloys Compd.** v. 583, p. 325–328, 2014.

BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F.R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003.

BRITO, P.C.A. nanocristais de hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) obtidas por processo sol-gel protéico. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, 2006.

BSOUL, I.; MAHMOOD, S.H; LEHLOOH, A.F. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 498, p. 157-161, Mar. 2010.

BSOUL, I.; MAHMOOD, S.H.; LEHLOOH, A.F.;AL – JAMEL, A. Structural and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Ru}_x\text{O}_{19}$. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 551, p. 490 - 495, nov. 2013.

BUSCHOW, K. H. J. **Handbook of Magnetic Materials**. v. 7, 1 ed. Eindhoven: North – Holland Publishing Company, 1993.

CHAWLA, S.K.; MUDSAINIYAN, R.K.; MEENA, S.S.; YUSUF, S.M. Sol-gel synthesis structural and magnetic properties of nanoscale M - type barium hexaferrites $\text{BaCo}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 350, p. 23-29, jul. 2013.

CARVAJAL, J. R. FullProf: A Rietveld refinement and pattern matching analysis program (Version: October 2013), in, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France, 2013.

CHANGSHENG, W.; LONGTU, L.; JI, Z.; XIWEI, Q.; ZHENXING, Y. High – frequency magnetic properties of Co – Ti substituted barium ferrites prepared by modified chemical coprecipitation method. **Journal of Materials Science- Materials in Electronics**, v. 13, p. 713-716, jul. 2002.

CHIKSZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. 1 ed. Copenhagen: Oxford University Press, 1997.

COLLOMB, A.; ABRADORS, X; ISALGUÉ, A; FRUCHART, D. Neutron diffraction study of the crystallographic and magnetic structures of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ M-type hexagonal ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 69, p. 317-324, jun. 1987.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2 ed. New Jersey: John Wiley, 2009.

CULLITY, B. D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

CHAWLA, S. K.; MEENA, S. S.; KAUR, P.; MUDSAINIYAN, R. K.; YUSUF, S. M. Effect of site preferences on structural and magnetic switching properties of CO–Zr doped strontium hexaferrite $\text{SrCo}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 378, p. 84–91, 2015.

DIAZ, S.; SUÁREZ, N.; FALOH, J.C.; SÁNCHEZ, J.L.; LECCABUE, F.; WATTS, B.E.; ALBANESE, G. Magnetic properties of $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites powders obtained by metallorganic decomposition. **Journal de Physique Archives**. v.7, p. 347-348, mar. 1997.

DAS, H.; SAKAMOTO, N.; AONO, H.; SHINOZAKI, K.; SUZUKI, H.; WAKIYA, N. Investigations of superparamagnetism in magnesium ferrite nano-sphere synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique for hyperthermia application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 392, p. 91-100, may. 2015.

EL SAYED, S. M.; MEAZ, T.M.; AMER, M.A.; EL SHERSABY, H.A. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite. **Physica B**. v. 426, p. 137-143, jun. 2013.

FARIA, R.N.; LIMA, L.F.C.P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. 1. ed. São Paulo: Edusp, 2009.

GALVAO, S. B.; LIMA, A.C.; MEDEIROS, S.N.; SOARES, J.M.; PASKOCIMAS, C.A. The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by pechini method. **Mater. Lett.** v.115, p. 38-41, 2014.

GHASEMI, A. Tuning static and high frequency magnetic properties of $\text{SrFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti})_{x/2}\text{O}_{19}$ nanoparticles and thin films via chemical control. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 378, p. 340–344, 2015.

GONSER, U. **Mossbauer Spectroscopy Topics in Applied Physic**. New York: Springer – Verlag, 1975.

GAO, F. M.; LI, D. C.; ZHANG, S.Y. Mössbauer spectroscopy and chemical bonds in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite. **J. Phys. Condens. Matter**. v. 15, p. 5079-5084, 2003.

GHASEMI, A. Tuning static and high frequency magnetic properties of $\text{SrFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti})_{x/2}\text{O}_{19}$ nanoparticles and thin films via chemical control. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 378, p. 340-344, nov. 2014.

GORDANI, G. R.; GHASEMI, A.; SAIDI, A. Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Ceram. Inter.** v. 40, p. 4945 – 4952, 2014.

GONÇALVES, N.S.; CARVALHO, J.A.; SASAKI, J.M. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**. v. 72, p. 36–38, 2012.

GUINEBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. 1 ed. Great Britian: ISTE LTD, 2007.

HOQUE, S. M; SRIVASTAVA, C.; KUMAR, V.; VENKATESH, N.; DAS, H.N.; SAHA D.K.; CHATTOPADHYAY, K. Exchange-spring mechanism of soft and hard ferrite nanocomposites. **Materials Research Bulletin**. v. 48, p. 2871–2877, abril.2013.

HUANG, X.; LIU, X.; YANG, Y.; HUANG, K.; NIU, X.; JIN, D.; GAO, S.; MA, Y.; HUANG, F.; LV, F.; FENG, S. Microstructure and magnetic properties of Ca-substituted M-type SrLaCo hexagonal ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 378, p. 424-428, sep. 2014.

Humberto Henrique Kahn. Técnicas de caracterização, 2008-2010. Acessado em 10 de Setembro de 2010.

HSING-I, H.; YAO, R.Q. Hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation. **Mater. Chem. Phys.** v. 104, p. 1-4, 2007.

HODAEI, A.; ATAIE, A.; MOSTAFAVI, E. Intermediate milling energy optimization to enhance the characteristics of barium hexaferrite magnetic nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 640, p. 162-168, apr. 2015.

MAHAMOOD, H. S.; BSOUL, I. Hopkinson peak and superparamagnetic effects in $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ nano particles. **The European physical Conferences**. Jan. 2012

HSING-I, H.; YAO, R.Q. Hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation. **Materials Chemistry and Physics**, v.104, p. 1-4, fev. 2007.

ISALGUÉ, A. Exchange interactions in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. **Appl. Phys. A**. v. 39, p. 221-225, 1986.

JACOBO, S. E.; BERCOFF, P.G.; HERME, C.A.; VIVES, L. A. Sr hexaferrite/Ni ferrite nanocomposites: Magnetic behavior and microwave absorbing properties in the X-band. **Materials Chemistry and Physics**. v. 157, p. 124-129, mar. 2015.

JEAN, M.; NACHBAUR, V.; BRAN, J.; BRETON, J.M. Synthesis and characterization of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder obtained by hydrothermal process. **J. Alloys Compd.** v. 496, p. 306-312, 2010.

JENSEN, J; MAGKINTOSH, A.L. **Rare Earth Magnetism Structures and Excitations**. 1 ed. Copenhagen: Clarendon Press Oxford, 1991.

JAMALIAN, M. An investigation of structural, magnetic and microwave properties of strontium hexaferrite nanoparticles prepared by a sol-gel process with doping Sn and Tb. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 378, p. 217–220, 2015.

KIANI, E.; ROZATIAN, A. S. H.; YOUSEFI, M. H. Structural, magnetic and microwave absorption properties of $\text{SrFe}_{12-2x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Zr})_x\text{O}_{19}$ ferrite. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 361, p. 25–29, 2015.

KALVIUS, M; KIENLE, P. **The Rudolf Mossbauer Story**. New York: Springer, 2012.

KUZMANN, E.; NAGY, S.; VÉRTES, A. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples, *Pure and Appl. Chems.* v. 75, p. 801-858, 2003.

KIMURA, T. Magnetoelectric Hexaferrites. **The Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 3, p. 93-110, dec. 2011.

KANG, Y.M. High saturation magnetization in La–Ce–Zn–doped M-type Sr-hexaferrites. **Ceramics International**. v. 41, p. 4354-4359, dec. 2014.

KREISEL, J.; VICENTE, H.; TASSET, F.; PATÉ, M.; GANNE, J.P. An investigation of the magnetic anisotropy change in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ single crystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.224, p.17-29, feb. 2001.

KANG, Y.M.; KWON, Y.H.; KIM, M.H.; LEE, D.Y. Enhancement of magnetic properties in Mn–Zn substituted M-type Sr-hexaferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 382, p. 10-14, jan. 2014.

KURUVA, P.; MATLI, P. R.; MOHAMMAD, B.; REDDIGARI, S.; KATLAKUNTA, S. Effect of Ni–Zr codoping on dielectric and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ via sol–gel route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 382, p. 172-178, jan. 2015.

LECHEVALLIER, L.; BRETON, J.M. Substitution effects in M-type hexaferrite powders investigated by Mössbauer spectrometry. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 290–291, p. 1237–1239, 2005.

LEE, D. C.; MIKULEC, F. V.; PELAEZ, J. M.; KOO, B.; KORGEL, B. A. Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals. **J. Phys. Chem. B**. v.110, p. 11160-11166.

LEITE, J.G. Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.

LIU, Y.; DREW, M. G. B.; LIU, Y. Preparation and magnetic properties of barium ferrites substituted with manganese, cobalt, and tin. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 323, p. 945–953, 2011.

LI, J.; ZHANG, H.F.; SHAO, G. Q.; CHEN, D.; ZHAO, G. G.; GAO, Z. S.; LIU, J. H.; LU, J. S.; LI, X. B. Synthesis and properties of new multifunctional hexaferrite powders. **Procedia Engineering**. v. 102, p. 1885-1889, 2015.

MACÊDO, M. A., SASAKI, J.M., Processo de fabricação pós nanoparticulados – Patente requerida no PI0203876-5/BR, 2002.

MARYSKO, M.; FRAIT, Z.; KRUPICKA, S. FMR and static magnetic properties of gallium substituted magnetoplumbite. **Journal de Physique Archives**. v. 7, p. 347-348, mar. 1997.

MENEZES, J.C.A. Filmes finos de LiMn_2O_4 via processo sol-gel protéico. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, 2004.

MULLER, J.; COLLOMB, A. A new representation of the bipyramidal site in the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ M-type hexagonal ferrite between 4.6 and 295 K. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 103, p. 194-203, 1992.

MIKHEYKIN, A. S.; ZHUKOVA, E. S.; TORGASHEV, V. I.; RAZAMNAYA, A. G.; YUZYUK, Y. I.; GORSHUNOV, B. P.; PROKHOROV, A. S.; SASHIN, A. E.; BUSH, A. A.; DRESSEL, M. Lattice anharmonicity and polar soft mode in ferrimagnetic M-type hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ single Crystal. **Eur. Phys. J. B.** p. 87- 232, 2014.

MOÑOZ, A.; ALONSO, J.A.; MARTÍNEZ-LOPE, M.J.; GARCÍA-MUÑOZ, J.L.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.T. Magnetic structure evolution of NdMnO_3 derived from neutron diffraction data. **Journal Physics Condensed Matter**, v.12, p. 1361-1376, nov. 1999.

MOITRA, A.; KIM, S.; KIM, S.G.; ERWIN, S.C.; HONG, Y.K; PARK, J. Defect formation energy and magnetic properties of aluminum-substituted M-type barium hexaferrite. **Computational Condensed Matter**. v. 1, p. 45-50, nov. 2014.

MUDSAINIYAN, R.K; JASSAL, A.K.; GUPTA, M.; CHAWLA, S.K. Study on structural and magnetic properties of nanosized M-type Ba-hexaferrites synthesized by urea assisted citrate precursor route. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 645, p. 421-428, may. 2015.

MOSLEH, Z.; KAMELIN, P.; RANJBAR, M.; SALAMATI, H. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles. **Ceram. Inter.** v. 40, p. 7279 -7284, 2014.

MURATA, Product Catalog and Product Technical Information of Inductor, cat n. O05-25, 2013.

NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K.; Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 192, p. 203-232, jul. 1998.

OTSUKI, E.; MATSUZAWA, H. Magnetic properties of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ powder synthesized by self-combustion process. **Journal de Physique Archives**, v. 7, p. 323-324, mar.1997.

OBRADORS, X.; SOLANS, X.; COLLOMB, A.; SAMARAS, D.; RODRIGUEZ, J.; PERNET, M.; ALTABA, M. F. Crystal structure of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. **J. Solid State Chem.** v. 72, p. 218-224, 1988.

OVCHINNIKOV, V. V. **Mossbauer Analysis of The Atomic and Magnetic Structure of Alloys**. Moscow: Cambridge International Science Publishing, 2002.

OBRADORS, X.; COLLOMB, A.; PERNET, M.; JOUBERT, J.C. Structural and magnétic properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 44, p. 118-128, 1984.

PATTON, C. E.; LIU, Y.H. Localised canting models for substituted magnetic oxides. **J. Phys. C: Solid State Phys.** v. 16, p. 5995-6010, 1983.

PECHARSKY, V.S.; ZAVFALIJ, P.Y. **Fundamentals of Powder Diffraction**. 2 ed. New York: Springer, 2009.

POPOV, O; RACHEV, P.; MIKHOV, M.; SANCHEZ, J.L.; LECCABUE, F. Experimental study of the Hopkinson effect in fine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 99, p. 119-122, apr. 1991.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 1191-1334, mar. 2012.

PULLAR, R.C.; TAYLOR, M.D.; BHATTACHARYA, A.K. A halide free route to the manufacture of microstructurally improved M ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fibres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2039-2045, dec. 2002.

PAWAR, R.A.; DESAI, S.S.; TAMBOLI, Q.Y.; SHIRSATH, S.E.; PATANGE, S.M. Ce^{3+} incorporated structural and magnetic properties of M type barium hexaferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 378, p. 59-63, nov. 2014.

PULLAR, R.C.; IGOR, K. BDIKIN; BHATTACHARYA, A.K. Magnetic properties of randomly oriented BaM, SrM, Co_2Y , Co_2Z and Co_2W hexagonal ferrite fibres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 905-913, nov. 2011.

PENG, Y.; WU, X.; CHEN, Z.; LIU, W.; WANG, F.; WANG, X.; FENG, Z.; CHEN, Y.; HARRIS, V. G. BiFeO_3 tailored low loss M-type hexaferrite composites having equivalent permeability and permittivity for very high frequency applications. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 630, p. 48-53, jan. 2015.

PARK, J.; HONG, Y.K.; KIM, S. G.; KIM, S.; LIYANAGE, L.S.I.; LEE, J.; LEE, W.; ABO, G. S.; HUR, K. H. Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) magnet. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 355, p. 1-6, 2014.

RALPH, S. **Simple Models of Magnetism**. New York: Oxford University Press, 2008.

RAI, B.K.; MISHRA, S.R.; NGUYEN, V.V.; LIU, J.P. Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped $\text{Sr}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm and Gd). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p. 198-203, sep. 2013.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

REZLESCU, L.; REZLESCU, E.; POPA, P.D.; REZLESCU, N. Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallisation of glass. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 193, p. 288-290, 1999.

ROBERT, M. W.; **Quantum Theory of Magnetism**. New York: Springer, 2006.

RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal Appl. Crystallogr.**, v. 2, p. 65 - &, 1969.

SAMPAIO, L.C.; GARCIA, F.; GERALDO, R.C.; GENICCHIAR, C.; TAKEUCHI, A.Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v.22, n.3, p.406-410, 2000.

SAYED, S. M. E.; MEAZ, T.M.; AMER, M.A.; SHERSABY, H.A. E. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite. **Phys. B**. v. 426, p. 137-143, 2013.

SCHLENKER, M; GIGNOUX, D. **Magnetism Fundamentals**. 1 ed. Boston: Springer Science, 2005.

SCHNEIDER, C.A; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W. Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis, **Nat. Methods**, V.9, p.617-675, 2012.

SHARMA, P.; ROCHA, R.A.; MEDEIROS, S.N.; HALLOUCHE, B.; PAESANO, J. A. Structural and magnetic on mechanosynthesized $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, p. 29-33, apr. 2007.

SIQIN, M.; ZHENXING, Y.; LONGTU, L. In- plane c-axis oriented barium hexaferrite films prepared by magnetron sputtering. **Materials Letters**, v. 86, p. 92-95, jul. 2012.

SILVA, M. N. B.; DUQUE, J. G. D.; GOUVEIA, D. X.; PAIVA, J. A. C., MACEDO, M. A. Novel route for the preparation of nanosized NiFe_2O_4 powders. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v.43, p. 5249-5252. 2004.

SKOMSKI, R. **Simple Models of Magnetism**, 1 ed. Copenhagen: Oxford University Press, 2008.

SOLOVYOVA, E.D.; PASHKOVA, E.V.; IVANITSKI, V.P.; V'YUNOV, O.I.; BELOUS, A. G. Mössbauer and X-ray diffraction study of Co^{2+} - Si^{4+} substituted M-type barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 330, p. 72-75, 2013.

Software de distribuição gratuita com licença GPL. Disponível em <<http://arxiv.org/abs/0912.0449>>. Acessado em 29 de setembro de 2011.

SOARES, F.H.J.; PINHEIRO, A.V.B.; MORALES, M.A.; SOARES, J.M. Novel one-pot preparation of CoFe_2O_4 -Ag nanocrystalline powders. **Materials Letters**. v. 113, p. 67-70, 2013.

SIMÕES, A.Z.; MOURA, F.; ONOFRE, T.B.; RAMIREZ, M.A.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Microwave-hydrothermal synthesis of barium strontium titanate nanoparticles. **J. Alloys Compd.** v. 508, p. 620-624, 2010.

SOLOVYOVA, E.D.; PASHKOVA, E. V.; IVANITSKI, V.P.; V'YUNOV, O.Y.; BELOUS, A.G. Mössbauer and X-ray diffraction study of Co^{2+} - Si^{4+} substituted M – type barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 330, p. 72 - 75, oct. 2013.

SCHNEIDER, C.A.; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nat Methods**. v. 9, p. 671-675, 2012.

TAGUCHI, H.; TAKEISHI, T.; SUWA, K.; MASUZAWA, K.; MINACHI, Y. High energy ferrite magnets. **Journal de Physique Archives**, v.7, p. 311-312, mar. 1997.

TAKANORI, T.; NOBUYOSHI, K. Magnetic phase transitions in substituted barium ferrites $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.325, p. 36-41, aug. 2013.

TAKEUCHI, A.K. **Técnicas em Medidas Magnéticas**. 1ª ed. São Paulo: Livraria da Física, 2010.

THAKUR, A.; BARMAN, P.B.; SINGH, R.R. Effects of La^{3+} - Nd^{3+} ions and pre-calcination on the growth of hexaferrite nanoparticles prepared by gel to crystallization technique: Non-isothermal crystallization kinetics analysis. **Materials Chemistry and Physics**. v. 156, p. 29 – 37, fev. 2015.

Thermo Nicolet (2001). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation © Disponível em <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (Consultado em Junho de 20015).

UPADHYAY, C.; VERMA, H.C.; ANAND, S. Cation distribution in nanosized Ni-Zn ferrites, **J. Appl. Phys.** v. 95, p. 5746-5751, 2004.

VOPSAROIU, M.; CAIN, M.G.; SREENIVASULU, G.; SRINIVASAN, G.; BALBASHOV, A. M. Multiferroic composite for combined detection of static and alternating magnetic fields. **Materials Letters**, v. 66, p. 282-284, sep. 2011.

VALDIRENE, A. S.; JOSÉ, J. P.; EVANDRO, L.N.; MIRABEL, C. R. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons de CoTi dopada com La. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 1, p. 255-263, dec. 2009.

VINNIK, D.A.; ZHEREBTSOV, D.A.; MASHKOVTSOVA, L.S.; NEMRAVA, S.; YAKUSHECHKINA, A.K.; SAMISALOVA, A.S.; GUDKOVA, S.A.; ANIKEEV, A.N.; PEROV, N.S.; ISAENKO, L.I.; NIEWA, R. Tungsten substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystal growth and characterization. **Materials Chemistry and Physics**. v. 155, p. 99 - 103, fev. 2015.

VINNIK, D.A.; ZHEREBTSOV, D.A.; MASHKOVTSOVA, L.S.; NEMRAVA, S.; SEMISALOVA, A.S.; GALIMOV, D.M.; GUDKOVA, S.A.; CHUMANOV, I.V.; ISAENKO, L.I.; NIEWA, R. Growth, structural and magnetic characterization of Co- and Ni-substituted barium hexaferrite single crystals. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 628, p. 480-484, jan. 2015.

VINNIK, D.A.; ZHEREBTSOV, D.A.; MASHKOVTSOVA, L.S.; GUDKOVA, S.A. NEMRAVA, S.; YAKUSHECHKINA, A. K.; SEMISALOVA, A. S.; ISAENKO, L.I.; NIEWA, R. Cu-substituted barium hexaferrite crystal growth and characterization. **Ceramics International**. v. 41, p. 9172-9176, apr. 2015.

WANT, B.; BHAT, B.H.; AHMAD, B.Z. Effect of lanthanum substitution on dielectric relaxation, impedance response, conducting and magnetic properties of strontium hexaferrite. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 627, p. 78 – 84, dez. 2014.

WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram. **Acta Metall Mater**. v. 1, p. 22-31, 1953.

WOHLFARTH, E, P. **Handbook of Magnetic Materials**. v. 3. 1 ed. Eindhoven: North – Holland Publishing Company, 1982.

WEI, C. Y.; SHEN, X. Q.; SONG, F. Z. Double-layer microwave absorber of nanocrystalline strontium ferrite and iron microfibers. **Chinese Physics B**, v.21, p. 028101-1- 028101-7, sep. 2011.

WANG, J.; WU, Y.; ZHU, Y.; WANG, P. Formation of rod-shaped BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles with well magnetic properties. **Mater. Lett**. v. 61, p. 1522-1525, 2007.

WENJIE, Z.; YANG, B.; XI, H.; LIANG, W.; XUEFEI, L.; LIJIE, Q.; JIANGLI, C.; DONG, G. Phase formation, sintering behavior and magnetic property of Ba-Co-Ti substituted M-type barium hexaferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 556, p. 20-25, dec. 2012.

WENDHAUSE, P. A. P. **Análises Térmicas, Curso de graduação em engenharia dos materiais**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. 47 p. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>> Acesso em: 22 de jun. de 2012.

WIJN, J. S. H. P. J. **Ferrites**. 1. ed. Eindhoven: Philips Technical Library, 1959.

XUE, G.; GONG, C.; LIANG, J.; LIANG, G. Facile synthesis and characterization of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles with diferente morphologies. **J. Dispersion Sci. Technol**. v. 30, p. 231-236, 2009.

XU, Y.; YANG, G.L.; CHU, A.P.; ZHAI, H.R. **Phys. Status Solidi B**. v. 157, p. 685, 1990.

YANG, H.; LIU, M.; LIN, Y.; YANG, Y. Simultaneous enhancements of remanence and (BH)_{max} in BaFe₁₂O₁₉/CoFe₂O₄ nanocomposite powders. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 631, p. 335-339, jan. 2015.

ZHANG, H.; LIU, Z.; MA, C.; YAO, X.; ZHANG, L.; WU, M. Complex permittivity, permeability, and microwave absorption of Zn – and Ti- Substituted barium ferrite by citrate sol-gel process. **Materials Science and Engineering**, v. 96, p. 289-295, mar. 2002.

ZHIYONG, X.; ZHONGWEN, L.; KE, S.; ZHONG, Y.; XIAONA, J.; RONGDI, G; CHUANJIAN, W. Properties of Ba – hexaferrite thin films with an interfacial layer deposited at various substrate temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 257-262, apr. 2013.

ZI, Z.F.; SUN, Y.P.; ZHU, X.B.; YANG, Z.R.; DAI, J.M.; SONG, W.H. Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method. **J. Magn. Mater**. v. 320, p. 2746-2751, 2008.

Trabalho publicado em periódico internacional

SILVA, W.M.S.; FERREIRA, N.S.; SOARES, J.M.; DA SILVA, R.B.; MÂCEDO, M.A. Investigation of structural and magnetic properties of nanocrystalline Mn-doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by preteic sol-gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.395, p.263-270, 2015.

Trabalho em fase de escrita para publicação em periódico internacional

SILVA, W.M.S.; FERREIRA, N.S.; MÂCEDO, M.A. Remarkable constriction effect due to a weakened magnetic anisotropy in Mn-doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2016 ou 2017.

Trabalhos apresentados em congressos internacionais

SILVA, W.M.S.; MÂCEDO, M.A. Mn-doped Sr-hexaferrite produced via proteic sol-gel process. In: 6th International Conference on Electroceramics, 2013, João Pessoa. Abstract book, 2013. p. 04-029.

Trabalho apresentado em congresso nacional

BUBZINARO, M. A. P.; MACÊDO, M.A. ; SILVA, W. M. S. . Preparation and Crystallography of Hexaferrite Type-M: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia. SBF - Sociedade Brasileira de Física, 2013. v. 1. p. 79-79.

BUBZINARO, M. A. P.; MACÊDO, M.A. ; SILVA, W. M. S. . Characterization Crystallographic of Hexaferrite Type-Z of Sr Doped Sm. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia. SBF - Sociedade Brasileira de Física, 2013. v. 1. p. 79-79.